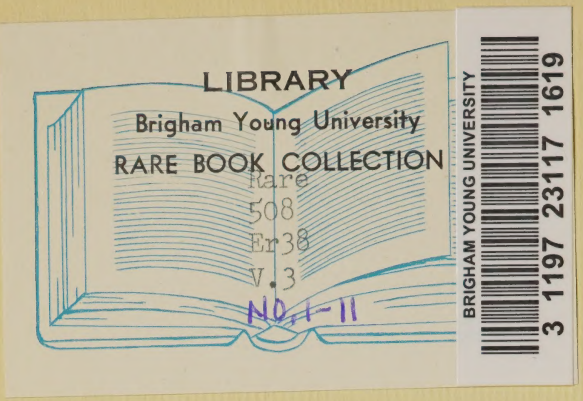
ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

DRITTER BAND

VERLAG VON JULIUS SPRINGER · BERLIN


LIBRARY
Brigham Young University
RARE BOOK COLLECTION
Rare
508
Er38
v.3
NO.1-11
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 23117 1619

$150.-

ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON DER

SCHRIFTLEITUNG DER »NATURWISSENSCHAFTEN«

DRITTER BAND

MIT 100 ABBILDUNGEN

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1924

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1924 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Brill, Professor Dr. A., Neubabelsberg.
Die Strahlung der Sterne 1

Heß, Dr. R., München.
Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne 38

Kienle, Professor Dr. Hans, Göttingen.
Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie 55

Minkowski, Dr. R., Hamburg und **Sponer,** Dr. H., Göttingen.
Über den Durchgang von Elektronen durch Atome 67

Laski, Dr. G., Berlin.
Ultrarotforschung 86

Gudden, Privatdozent Dr. Bernhard, Göttingen.
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle . 116

Meitner, Professor Dr. Lise, Berlin-Dahlem.
Der Zusammenhang zwischen β- und γ-Strahlen. 160

Gerlach, Professor Dr. Walther, Frankfurt a. M.
Atomstrahlen 182

Hückel, Privatdozent Dr. E., Zürich.
Zur Theorie der Elektrolyte 199

Günther-Schulze, Professor Dr.-Ing., Charlottenburg.
Elektrische Ventile und Gleichrichter 277

Katz, Privatdozent Dr. I. R., Kopenhagen.
Quellung. I. Teil 316

Die Strahlung der Sterne.

Von **Alfred Brill**, Neubabelsberg.

Mit 2 Abbildungen.

Bei der Erforschung der Erscheinungen im Weltall sind wir auf die von den Gestirnen zu uns gelangende Strahlung angewiesen. Alle Untersuchungsmethoden bedienen sich ihr, um über die räumliche Anordnung, die Bewegungen und die physikalische Beschaffenheit der Fixsterne Aufschluß zu erhalten. Jedem Lichtstrahl kommen bekanntlich drei Eigenschaften zu: 1. eine Richtung, 2. eine Intensität, 3. eine Farbe. Die Feststellung der Strahlungsrichtung ist Aufgabe der Astrometrie. Die Eigenschaften, welche sich auf die Quantität und Qualität der Strahlung beziehen, lassen sich nicht immer voneinander trennen, da die Strahlungsintensität vom Glutzustand, d. h. von der Farbe abhängt. Photometrie und Kolorimetrie stehen in enger wechselseitiger Beziehung zueinander.

Die nachfolgenden Ausführungen behandeln die Methoden und Resultate der Strahlungsmessungen. Die bolometrische und thermoelektrische Methode werden des aktuellen Interesses halber besonders gewürdigt; H. N. Russel sagt: „the thermocouple promises to be one of the most important instruments of future investigation in astronomy."

I. Die Methoden der Strahlungsmessungen.

Die Untersuchung der Fixsternstrahlung kann in verschiedener Weise vor sich gehen. Die Messungen im spektralzerlegten Licht bilden das Ideal der Forschung. Wegen der Lichtschwäche der himmlischen Objekte sind sie aber nicht immer durchführbar, und selbst bei den hellsten Sternen läßt sich die Dispersion des Spektrums nicht soweit steigern, daß man streng von einer monochromatischen Strahlung sprechen kann. Je nach der Dispersion des Prismas und je nach der Breite des Meßspaltes gehört die Strahlung einem mehr oder minder engbegrenzten Spektralbereich an.

Die üblichen Messungen der Sternstrahlung beziehen sich auf weite, mehr oder minder scharf begrenzte Spektralbereiche. Die Beobachtungsmittel sind das menschliche Auge, die photographische Platte, die Selenzelle und die lichtelektrische Zelle.

Die Methoden zur Messung der Gesamtstrahlung der Sterne gehören streng genommen zu der letztgenannten Kategorie, da sie zufolge der Absorption in der Erdatmosphäre nicht die gesamte, sondern nur die Strahlung eines relativ weiten Spektralgebietes liefern. Eine gesonderte Behandlung ist trotzdem angebracht, weil durch diese Methode die für die Strahlung der späten Spektraltypen wichtige ultrarote Strahlung erfaßt, zum anderen, weil die Gesamtstrahlung der Sterne direkt in absoluten Einheiten, d. h. in Erg oder Kalorien ausgedrückt wird.

§ 1. Die Strahlung in engbegrenzten Spektralbereichen.

Die Untersuchungen von J. Wilsing und H. Rosenberg. Die ersten visuellen Messungen im spektralzerlegten Licht wurden von H. C. VOGEL und G. MÜLLER (*41*) in Potsdam, die ersten photographischen von E. C. PICKERING (*12*) auf der Harvard-Sternwarte angestellt. Es wurde von ihnen die Energieverteilung im Spektrum von einigen wenigen Sternen bestimmt. In größerem Umfang wurden seit 1905 die visuellen Messungen von WILSING und SCHEINER, späterhin von WILSING und MÜNCH (*54*) fortgeführt. Diese Forscher benutzten bei ihren Messungen den 80 cm Refraktor des Potsdamer Observatoriums und ein Spektralphotometer vom Crovaschen Typus. Als Vergleichslichtquelle diente eine Kohlenfadenlampe, die an den schwarzen Körper angeschlossen wurde. Mit dem Spektralapparat des Photometers wurde das Licht der zu vergleichenden Lichtquellen in ein Spektrum zerlegt. Durch Einschalten einer Blende mit spaltförmiger Öffnung von passend gewählter Breite wurden aus den beiden übereinanderliegenden Spektren gleich große Stücke herausgeschnitten; die Lichtmengen, welche von diesen scharf begrenzten Spektralbezirken ins Auge gelangen, werden mit einem Nikolsystem gemessen. Die Einstellungen erfolgten anfangs an fünf Stellen im Spektrum, späterhin wurde die Zahl der zu messenden Stellen auf zehn erhöht. Die einzelnen Spektralbezirke, welche sich über das Gebiet λ 451 bis 642 $\mu\mu$ gleichmäßig verteilen, sollten keine stärkeren Absorptionslinien enthalten. Die Potsdamer Beobachtungsreihen haben uns die Energieverteilung im Spektrum von 199 Sternen geliefert.

Die Rosenbergschen (*2*) Messungen fußen auf photographischen Aufnahmen der Sternspektren mit einer für den ultravioletten Teil des Spektrums durchlässigen Prismenkamera. Die mit dieser erzielten Resultate haben einen selbständigen Wert neben den visuellen Beobachtungen, da sie sich auf ein Wellenlängenbereich (λ 340 bis 575 $\mu\mu$) beziehen, welches dem Auge zum Teil verschlossen ist. Zur Bestimmung der spektralen Intensitäten kam die auf der Beurteilung von Schwärzungen beruhende photographisch photometrische Methode in Betracht; die Expositionszeitenänderung diente hierbei als Meßprinzip.

Das Rosenbergsche Beobachtungsprogramm umfaßt 70 hellere Sterne von verschiedenem Spektraltypus. Die spektralen Helligkeiten der einzelnen Sterne wurden auf die von α Aquilae als Nullpunkt bezogen. Gegen den von ROSENBERG angestrebten, von WILSING (*15*) als mißlungen bezeichneten Anschluß der Sternspektren an das Sonnenspektrum spricht der Umstand, daß ein solch enormer Helligkeitsunterschied zwischen Stern- und Sonnenlicht sich durch instrumentelle Hilfsmittel nur äußerst schwer fehlerfrei überbrücken läßt.

Die Untersuchungen von H. H. Plaskett und R. A. Sampson. Neuerdings sind noch andere bemerkenswerte spektralphotometrische Methoden vorgeschlagen worden. Die von H. H. PLASKETT (*42*) auf astronomische Probleme angewandte Keilmethode geht auf eine Arbeit von MEES und WRATTEN (*32*) über die Farbenempfindlichkeit photographischer Platten zurück. Vor den in seiner ganzen Ausdehnung gleichmäßig beleuchteten Spalt eines Spektrographen wird ein neutraler Farbkeil gestellt; das resultierende Spektrum auf der photographischen Platte gleicht einem Berg- und Talprofil, in dem die Berge den Wellenlängen maximaler, die Täler denjenigen minimaler Plattenempfindlichkeit entsprechen. Die Breite des Spektrums hängt außerdem von der Intensitätsverteilung im Spektrum der Lichtquelle, von der Absorption im Keil und im Spektrographen ab. Die Farbenempfindlichkeit der Platte, sowie der Einfluß der Absorption im Spektrographen lassen sich dadurch eliminieren, daß man auf derselben Platte unter den gleichen Bedingungen das Keilspektrum einer Standardlichtquelle aufnimmt, deren Intensitätsverteilung im Spektrum bekannt ist. Die Schwierigkeit der Methode besteht vor allem darin, den Spalt in seiner ganzen Ausdehnung gleichmäßig zu beleuchten; wenn auch dies im Laboratorium sich unschwer erreichen läßt, so stehen einer gleichmäßigen Verbreiterung der Sternbilder technische Schwierigkeiten entgegen. Zur Eichung des Keiles beleuchtet PLASKETT den Spalt mit einer konstanten Lichtquelle, deren Helligkeit sich durch Blenden und rotierende Sektoren in meßbarer Weise ändern läßt. Wenn die Keilkonstante und die Intensitätsverteilung im Spektrum der Standardlichtquelle gegeben sind, läßt sich die Energieverteilung im Spektrum der zu untersuchenden Lichtquelle photometrisch leicht ermitteln. Zu dem Zweck werden die Höhen h_1^λ und h_2^λ von zwei entsprechenden Punkten in beiden Spektren gemessen, welche die gleiche Schwärzung geben. Wenn t_2 die Expositionszeit der zu untersuchenden, t_1 die der Standardlichtquelle ist, so erhält man auf Grund der Formel

$$\frac{J_2^\lambda}{J_1^\lambda} = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^p 10^{m\sigma_\lambda(h_2^\lambda - h_1^\lambda)},$$

wo σ_λ die Keilkonstante, m das Verhältnis der Brennweiten von Kollimator- und Kameraobjektiv, p der Schwarzschildsche Exponent

des Schwärzungsgesetzes ist, für jede Wellenlänge die relativen Intensitäten der unbekannten Lichtquelle in bezug auf die der Vergleichslampe. Bei Versuchen im Laboratorium gab die Keilmethode die relative Intensitätsverteilung im Spektrum einer Reihe von künstlichen Lichtquellen sehr genau wieder. Die Anwendung dieser Methode auf astrophysikalische Probleme ist zunächst noch auf die Sonne und einzelne helle Sterne beschränkt; als Vergleichsspektrum diente der Kohlebogen. Um den Einfluß der selektiven Absorption im Sonnen- und Sternspektrum zu eliminieren, maß PLASKETT die Schwärzung an möglichst absorptionsfreien Stellen.

R. A. SAMPSON (*43*) vom Observatorium in Edinburg hat mit einem 15 cm Refraktor — Brennweite 250 cm — vor dessen Objektiv ein Prisma von 12° brechendem Winkel gesetzt war, auf farbenempfindlichen Platten Sternspektren aufgenommen und mit einem selbstregistrierendem Mikrophotometer von der Bauart des P. P. Kochschen (*10*) ausgemessen. Bei diesem fällt ein schmales, von einem engen Spalt begrenztes Lichtbündel durch die photographische Platte, welche die Aufnahme des zu untersuchenden Spektrums trägt, auf eine lichtelektrische Zelle. STETSON (*29*) und MOLL (*65*) benutzen statt der lichtelektrischen Zelle ein Thermoelement. Der Photoeffekt wird an dem gespannten Faden eines Elektrometers gemessen, dessen Bewegung photographisch aufgezeichnet wird. Die auf automatischem Wege erhaltene Registrierkurve spiegelt den Schwärzungsverlauf im Spektrum des Sterns wieder und gleicht dem von LANGLEY (*4*) aufgenommenen Bologramm des Sonnenspektrums. Wie dieses stellt die Registrierkurve eines Sternspektrums eine höhere Stufe der Spektralwiedergabe dar als die Zeichnung oder die Photographie eines Spektrums; denn sie gibt nicht bloß die verschiedenen im Spektrum vorhandenen Strahlen qualitativ wieder, sondern sie zeigt auch die quantitativen Beziehungen zwischen ihnen an. Die Absorptions- und Emissionslinien sind durch die Einsenkungen und Erhebungen über den mittleren Verlauf der Energiekurve festgelegt. Selbst feine Spektrallinien verraten sich noch durch deutliche Zacken in der Registrierkurve.

Die scheinbare Energiekurve eines Sternes, wie sie sich uns in der Registrierkurve darbietet, hängt außer von der Sternstrahlung noch von den Absorptionseinflüssen der optischen Apparatur und der Erdatmosphäre, sowie von der Empfindlichkeit der photographischen Platte ab. Die Reduktion auf die wahre Energieverteilung setzt die Kenntnis der Beziehung zwischen der Schwärzung, der Intensität und der Expositionszeit voraus. Die elementare Theorie sieht den Zusammenhang zwischen der Schwärzung und dem Logarithmus der photographisch wirksamen Lichtmenge als linear an; nach HURTER und DRIFFIELD (*40*) ist die Schwärzung $D_\lambda = \gamma_\lambda \log \frac{E_\lambda}{i_\lambda}$, wo E_λ die photographisch

wirksame Lichtmenge und i_λ die Plattenempfindlichkeit bezeichnet. γ_λ, das von der benutzten Plattensorte und von der Entwicklungsart abhängt, charakterisiert den Gradienten der Schwärzungsgeraden. Indem Sampson die Abweichung der Schwärzungskurve von der geraden Linie für kleine Intensitäten berücksichtigt, gibt er der Gleichung die Form:

$$D_\lambda - \frac{a_\lambda^2}{D_\lambda} = \gamma_\lambda \log \frac{E_\lambda}{i_\lambda} .$$

Die in der photographischen Platte wirksame Lichtmenge ist

$$E_\lambda = f_\lambda \cdot F_\lambda \cdot J_\lambda \cdot t^p,$$

wo J_λ die spektrale Intensität des Sterns, F_λ der Reduktionsfaktor infolge der Absorption in der Erdatmosphäre, f_λ der Reduktionsfaktor für Absorption im Instrument, t die Expositionszeit und p der Schwarzschildsche Exponent ist. Um die Wirkung der Absorption im Instrument und in der Erdatmosphäre, sowie den Einfluß der Plattenempfindlichkeit zu eliminieren und spektrale Intensitätswerte zu erhalten, die allein für die Sternstrahlung charakteristisch sind, wurde auf jeder Platte der Polarstern aufgenommen; die Messungen aller anderen Sterne sind auf diesen bezogen.

Der Einfluß der selektiven Absorption im Sternspektrum läßt sich mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer bei den frühen und mittleren Spektraltypen unschwer eliminieren. Die Spitzen der Registrierkurve sind durch einen möglichst glatten Kurvenzug zu verbinden. Die Kenntnis des ungestörten Verlaufes der Intensitätskurve erlaubt uns zu entscheiden, ob die Depression der Energiekurve nur auf selektive, sondern auch auf allgemeine Absorptionswirkung zurückzuführen ist. Beiderlei Einflüsse lassen sich quantitativ voneinander trennen.

§ 2. Die Strahlung in weiten, mehr oder minder scharf begrenzten Spektralbereichen.

Die visuelle Helligkeit. Die Messung der Sternstrahlung fußt in der Regel auf den Gesamtintensitäten innerhalb eines großen, mehr oder weniger scharf abgegrenzten Wellenlängengebietes. Das primitivste und älteste Verfahren ist die visuelle Beobachtung ohne Meßvorrichtung, wie sie zuerst von Ptolemäus im Almagest angewandt wurde. Diese Methode der unmittelbaren Größenschätzung nach einer Gedächtnisskala wird heute für Katalogzwecke nur noch selten gebraucht; sie muß aber hier erwähnt werden, weil sie der Ausgangspunkt für die der Astronomie eigentümliche Bezeichnungsweise der Helligkeiten geworden ist. Im Almagest sind die dem unbewaffeneten Auge sichtbaren Sterne in sechs Größenklassen eingeteilt; die hellsten Sterne werden Sterne erster Größe, die schwächsten Sterne sechster

Größe genannt. Dieses System hat man später erweitert, als man dazu überging, schwächere Sterne mit dem Fernrohr zu beobachten.

Die Entstehung der Größenklassenskala ist psychophysisch zu erklären; den Zusammenhang zwischen der objektiven Lichtintensität und der zugehörigen Empfindungsstärke im menschlichen Auge, das ist die Sterngröße, liefert das Fechnersche Gesetz (*3*). Nach ihm empfindet das menschliche Auge eine Zunahme der Helligkeit in arithmetischer Progression, wenn die objektive Steigerung der Lichtintensität geometrisch fortschreitet. Nach Erfindung von Apparaten, welche die objektive Lichtstärke zu messen gestatten, ist man dazu übergegangen, die auf einer Gedächtnisskala begründeten und späterhin auf die teleskoppischen Sterne ausgedehnten Helligkeitsskalen durch wirkliche Messungen festzulegen. Dabei zeigte sich, daß die aufeinanderfolgenden Größenklassen einem konstanten Helligkeitsverhältnis entsprechen, wie das Fechnersche Gesetz es fordert. Nach dem Vorschlag von POGSON (*20*) hat man für diese Konstante den Wert 2,512 angenommen, der einerseits dem tatsächlichen Wert ziemlich nahe kommt, andererseits den Vorteil hat, daß sein Logarithmus gleich der runden Zahl 0,4 ist. Die Beziehung zwischen Sterngröße und Helligkeit ist danach durch die Beziehung $m = -2{,}5 \log J + C$ gegeben. Der Nullpunkt der Größenskala ist natürlich willkürlich; man hat ihn früher unter möglichst engem Anschluß an die älteren Helligkeitssysteme so bestimmt, daß einem mittleren Stern der früheren ersten Größenklasse die Größe $\overset{m}{1.0}$ zukommt. Heutzutage legt man den Nullpunkt in der Weise fest, daß die Größenangaben der Sterne sechster Größe mit den Schätzungen der Bonner Durchmusterung (*31*) übereinstimmen. Je nach der Auswahl der Sterne werden zwei Helligkeitsverzeichnisse nicht auf den gleichen Nullpunkt der Größenskala bezogen sein; es ist daher eine Hauptaufgabe der praktischen Photometrie, die verschiedenen Helligkeitskataloge auf ein fundamentales System zu reduzieren.

Das Fechnersche psychophysische Gesetz ist nicht in aller Strenge gültig, sondern stellt nur eine Annäherung an die wirklichen Verhältnisse dar. Der Zusammenhang zwischen der Empfindungsstärke und dem Logarithmus der objektiven Lichtintensität ist nach FECHNER durch eine lineare Beziehung von der gleichen Form gegeben, wie nach HURTER und DRIFFIELD die Schwärzung der photographischen Platte mit der photographisch wirksamen Lichtmenge verknüpft ist. Die Gleichung der photographischen Photometrie ist allgemeiner gehalten als die der visuellen, da bei dieser der Skalenwert — die Kontrastkonstante — durchgängig gleich 2,5 gesetzt ist. Die visuellen photometrischen Systeme der einzelnen Beobachter weichen bezüglich des Skalenwertes voneinander ab; dazu kommt ein Einfluß der Helligkeit, der eine sichere Erweiterung der Helligkeitsskala auf die lichtschwachen Objekte erschwert. Die Helligkeitsgleichung betrifft die Verschieden-

heit der Größendifferenz bei gleichem Verhältnis der objektiven Intensitäten je nach der Helligkeit des Objektes selbst. Sie hat ihren Ursprung in Abweichungen von der linearen Form der Beziehung zwischen Empfindungsstärke und objektiver Lichtintensität. Bei sehr kleinen Lichtintensitäten, wie auch bei starken Lichteindrücken bedarf es größerer Helligkeitsunterschiede, um sie dem Auge bemerkbar zu machen. Das gleiche gilt, wie oben erwähnt wurde, auch für die photographische Platte (Erweiterung der Hurter-Driffieldschen Formel durch Sampson).

Die Helligkeitsschätzungen verschiedener Beobachter werden auch je nach der Farbenempfindlichkeit der Augen mehr oder weniger voneinander abweichen; nach Osthoff (*13*) ist selbst die Farbenempfindlichkeit des gleichen Beobachters von einem Beobachtungsabend zum andern einem schnellen Wechsel unterworfen. Um sich ein Urteil über den Einfluß dieser physiologischen Eigenschaft des menschlichen Auges auf die Helligkeitsschätzung machen zu können, muß man zwei Arten von Messungen unterscheiden, nämlich solche, die sich auf Objekte gleicher Farbe, d. h. gleicher Intensitätsverteilung im Spektrum oder auf Objekte verschiedener Färbung beziehen. Im ersten Fall bei der Messung von genau gleichartigen Objekten, wo also die Intensitäten jeder einzelnen Wellenlänge im gleichen Verhältnis zueinander stehen, muß das Ergebnis der Helligkeitsbestimmung ganz unabhängig von der speziellen Farbenempfindlichkeit des Auges sein. Es müssen sich die gleichen Helligkeitsdifferenzen ergeben, unabhängig davon, ob sie im roten, gelben, grünen oder blauen Teil des Spektrums bestimmt werden. Im zweiten Fall handelt es sich um die Intensitätsverhältnisse von Objekten verschiedener Farbe; die Größenangaben der einzelnen Beobachter zeigen eine Abhängigkeit von der Farbtönung der gemessenen Objekte. Abweichungen von der Art in den photometrischen Systemen sind unter dem Namen Farbengleichung bekannt und haben ihren Grund in dem Unterschied der Helligkeitsauffassung in verschiedenen Spektralgebieten. Auf Grund der Definition des Farbenindex als Differenz zwischen den Größenangaben zweier verschieden empfindender Apparate, z. B. des Auges und der photographischen Platte, ist jener nichts anderes als eine besonders große Farbengleichung zwischen zwei bestimmten photometrischen Systemen mit gleichem Skalenintervall. Ganz allgemein gesprochen kann man mit der Farbengleichung die spektralphotometrischen Messungen einer bestimmten Wellenlänge auf diejenigen einer anderen beziehen. Die Definition für den Nullpunkt der verschiedenen photometrischen Systeme ist nicht so einfach, da sie auf die Feststellung gleicher Helligkeit bei Objekten verschiedener Farbe hinausläuft. Mit Hilfe bolometrischer Methoden, welche die Strahlung in absoluten C.G.S.-Einheiten oder in Kalorien messen, ist diese Bestimmung ausführbar. In der Praxis

ist man übereingekommen, den Sternen vom Spektraltypus $A0$ in allen photometrischen Systemen die gleiche Helligkeit zu geben.

Beim menschlichen Auge, wie auch bei der photographischen Platte tritt noch die Komplikation hinzu, daß die Farbenempfindlichkeit infolge des Purkinjeschen (*70*) Phänomens von der Lichtstärke abhängt. So lange es sich um Objekte ein und derselben Farbe handelt, gilt das verallgemeinerte Fechnersche Gesetz, welches den Einfluß der Helligkeitsgleichung berücksichtigt. Eine Änderung tritt ein, wenn Lichtquellen verschiedener Färbung miteinander verglichen werden. Es stellt sich nämlich dann heraus, daß die Empfindungsstärke eine andere Funktion der Lichtstärke ist. Allgemein gesprochen die Helligkeitsgleichung, das ist die Abweichung vom Fechnerschen Gesetz, ist abhängig von der Farbe des Sterns.

Die Größenangaben der Bonner Durchmusterung, die auf Schätzungen der Helligkeit nach einer Gedächtnisskala beruhen, genügen nicht mehr den Anforderungen, die man heutzutage an die Genauigkeit der photometrischen Sternkataloge stellt. Besondere Apparate, Polarisations- und Keilphotometer, wurden erfunden, mit denen das von einer Lichtquelle ins Okular gelangende Licht des Sterns oder einer Vergleichslampe in meßbarer Weise geändert wird. Die wichtigsten Kataloge für visuelle Sterngrößen sind die Helligkeitsverzeichnisse der Harvardsternwarte (*38*), die Potsdamer photometrische Durchmusterung (*52*) und die Uranometria nova Oxoniensis (*19*). In bezug auf die Genauigkeit der Messungen übertrifft die Potsdamer Durchmusterung alle anderen.

In den letzten Jahrzehnten ist man mit Erfolg dazu übergegangen, Sternhelligkeiten, die den visuellen nahe äquivalent sind, auf photographischem Wege unter Benutzung von orthochromatischen Platten und geeigneten Farbfiltern zu erhalten. Die Yerkes Actinometry von PARKHURST (*25*) enthält die photovisuellen Größen von 630 Sternen in der Polzone. Von E. S. KING (*48*) sind in jüngster Zeit die photovisuellen Größen von 100 helleren Sternen bestimmt.

Die photographische Helligkeit. Zur Ermittlung der photographischen Helligkeit von Sternen bediente man sich in der ersten Zeit der auch auf die photographischen Sternbildchen anwendbaren Stufenschätzungsmethode. Mit fortschreitender Entwicklung der Himmelsphotographie ging man später zu wirklichen Messungen über; zwei Methoden wurden benutzt: die Durchmesser- und die Schwärzungsmethode. Bei der einen bildet der Durchmesser des photographischen Sternscheibchens, bei der anderen der Grad der Schwärzung das Maß für die photographisch wirksame Strahlungsenergie des Sterns.

Versuchen, den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Scheibendurchmesser und Helligkeit zu bestimmen, stellen sich unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg, da eine große Zahl von Faktoren,

wie die instrumentellen Bedingungen, der photographische Prozeß und der Luftzustand in Betracht zu ziehen sind. H. Rosenberg (*61*) vermutet, daß in der Hauptsache die Erdatmosphäre die Verbreiterung des Sternscheibchens hervorruft; nach ihm wirkt die Atmosphäre wie ein trübes Medium und erzeugt um jeden Stern in seiner unmittelbaren Nachbarschaft einen Lichthof mit abnehmender Helligkeit nach außen. Alle Formeln, welche die Beziehung zwischen dem Durchmesser des Sternscheibchens, der Helligkeit des Sterns und der Expositionszeit ausdrücken, haben nur einen beschränkten Gültigkeitsbereich und entbehren jeder physikalischen Begründung; sie können daher nur als Interpolationsformeln dienen.

Die Schwärzungsmethode benutzt den Grad der Transparenz der Sternbilder auf einer photographischen Platte als Maß für die Helligkeit. Die Bestimmung der Schwärzung erfolgt entweder durch Einordnen in eine Vergleichsskala, die auf derselben photographischen Platte hergestellt ist, oder mit einem eigens für diesen Zweck von J. Hartmann (*69*) konstruierten Mikrophotometer. Die allgemeinste Form, welche man dem Schwärzungsgesetz geben kann, ist $D = \varphi(J, t, \lambda)$; die Schwierigkeiten in der mathematisch strengen Formulierung eines allgemein gültigen Schwärzungsgesetzes rühren daher, daß uns die Vorgänge in der Schicht der photographischen Platte bei der Belichtung und später bei der Entwicklung noch nicht genau bekannt sind. Gegenüber der visuellen Photometrie tritt die Komplikation hinzu, daß die Schwärzung eines Bildes außer von der Intensität noch von der Dauer der Lichteinwirkung abhängt. Um die formale Übereinstimmung des Schwärzungsgesetzes mit der funktionalen Beziehung, welche subjektive Empfindungsstärke des Auges, Intensität und Wellenlänge der Strahlung miteinander verbindet, herzustellen, kann man mit Schwarzschild (*57*) den Begriff der photographisch wirksamen Lichtmenge oder der latenten Schwärzung einführen: $E = J \cdot t^p$. Die Hurter-Driffieldsche Formel (*40*) entspricht genau dem Fechnerschen Gesetz der visuellen Photometrie; bei beiden ist der Zusammenhang zwischen der Schwärzung bzw. der Empfindungsstärke und der photographisch wirksamen Lichtmenge bzw. der Lichtintensität ein linearer. Die Hurter-Driffieldsche Formel ist in gewisser Hinsicht allgemeiner, da der Skalenwert oder photographisch ausgedrückt die Gradation der Platte nicht als konstant angesehen wird. Die spezielle Wahl des Skalenwertes für die visuelle Photometrie bedeutet indes keine Beschränkung in der Allgemeingültigkeit der Pogsonschen Formel, da man die Gleichung $m = -2{,}5 \log J + C$ als Definitionsgleichung der Sterngrößen aufzufassen hat. Helligkeitsgleichung, Farbengleichung und Purkinje Phänomen haben in der photographischen Photometrie die gleiche Bedeutung wie in der visuellen; nur wird in ersterer der Helligkeitsfehler von vornherein möglichst klein gehalten, indem die Ab-

weichung der Schwärzungskurve von der geraden Linie wie bei der von SAMPSON erweiterten Hurter-Driffieldschen Formel berücksichtigt wird.

Photographische Sterngrößen geben die Göttinger Aktinometrie von SCHWARZSCHILD (*1*), die Yerkes Actinometry von PARKHURST (*25*), der Katalog der helleren Sterne von E. S. KING (*48*) und die Nordpolarsequenz von SEARES (*28*).

Die selenphotometrische und die lichtelektrische Methode. Die in den letzten Jahren zu allgemeiner Geltung gekommenen selenphotometrische und lichtelektrische Methode sind bisher nur für spezielle Aufgaben der Photometrie, so zum Studium der veränderlichen Sterne benutzt worden. Bei der selenphotometrischen Methode (*23*) wird die Widerstandsänderung des Selens bei Belichtung mittels einer Wheatstoneschen Brücke gemessen. Wegen der geringen Lichtempfindlichkeit — Maximum bei etwa 700 $\mu\mu$ — ist die selenphotometrische Methode auf helle Sterne beschränkt und ganz durch die eigentliche lichtelektrische Methode, welche auf der Anwendung des Photoeffektes der Alkalizellen beruht, verdrängt worden. Lichtelektrische Photometer zu Sternstrahlungsmessungen werden von GUTHNICK in Babelsberg, von ROSENBERG in Tübingen, von STEBBINS in Urbana, neuerdings in England von A. F. und F. A. LINDEMANN, in den Vereinigten Staaten auf der Lick- und der Harvardsternwarte (*62*) benutzt. Die lichtelektrische Methode ist mit der Zeit zu so hoher Empfindlichkeit und Genauigkeit gebracht worden, daß sie allen übrigen photometrischen Methoden weit überlegen ist. Das Wirkungsprinzip des lichtelektrischen Photometers beruht auf der Abspaltung von Elektronen aus der Oberfläche des kolloidalen Alkalimetalles bei Belichtung der Zelle. Die Zahl der abgespaltenen Elektronen ist proportional der Intensität des auffallenden Lichtes. Der Photoeffekt wird wie bei dem Kochschen selbstregistrierenden Mikrophotometer durch die Aufladung des gespannten Fadens eines Elektrometers gemessen. Je nach dem Alkalibelag der Zelle liegt das Maximum der Empfindlichkeit in einem anderen Spektralbezirk: für kolloidales Natrium bei etwa 350 $\mu\mu$, für kolloidales Kalium bei 440 $\mu\mu$, für kolloidales Rubidium bei 480 $\mu\mu$ und für kolloidales Caesium bei 550 $\mu\mu$.

Reduktion der Helligkeitskeitskataloge auf ein fundamentales System. Die Reduktion von Helligkeitskatalogen aufeinander oder auf ein fundamentales System ist eine gleichwichtige Aufgabe der praktischen Astrophotometrie, wie es die Schaffung des Auwersschen oder Boßschen Fundamentalsystems für die Astrometrie war. Erst wenn alle Helligkeitsverzeichnisse auf ein fundamentales System bezogen werden, sind die einzelnen Sternhelligkeiten miteinander vergleichbar. m_0 sei die Sterngröße in dem fundamentalen System, λ_0 die wirksame Wellenlänge der Strahlung, die außer von dem lichtempfindlichen Apparat,

in der Regel noch von der Farbe des Sterns abhängt. m, λ sind die entsprechenden Größen desselben Sterns für den zu reduzierenden Helligkeitskatalog. Zwischen den Sterngrößen m und m_0 wird man folgende allgemeine Beziehung ansetzen können:

$$m - m_0 = a_0 + f_1(m - m_0) + f_2(\lambda - \lambda_0) + f_3(m - m_0,\ \lambda - \lambda_0).$$

a_0 ist die Nullpunktskorrektion; $f_1(m - m_0)$ entspricht der Helligkeitsgleichung einschließlich des Skalenfehlers, $f_2(\lambda - \lambda_0)$ der Farbengleichung und $f_3(m - m_0, \lambda - \lambda_0)$ dem Purkinje Phänomen. Die obige Gleichung kann man auch dazu benutzen, die Sternhelligkeiten nach lichtempfindlichen Apparaten von beliebiger Beschaffenheit auf ein normales System zu reduzieren; mit ihr lassen sich auch spektralphotometrische Messungen auf eine bestimmte Wellenlänge beziehen. Wir denken uns die Funktionen $f_1(m - m_0)$, $f_2(\lambda - \lambda_0)$, $f_3(m - m_0, \lambda - \lambda_0)$ in Potenzreihen nach ihren Argumenten entwickelt und beschränken uns bei f_1 und f_2 auf die linearen Glieder und bei f_3 auf die Mitnahme des in $(m - m_0)$ $(\lambda - \lambda_0)$ quadratischen Gliedes; dann wird

$$m - m_0 = a_0 + a_1(m - m_0) + a_2(\lambda - \lambda_0) + a_3(m - m_0)\,(\lambda - \lambda_0).$$

Bei einer relativ großen Farbengleichung stellt der lineare Ansatz $a_2(\lambda - \lambda_0)$ nur eine rohe Annäherung dar.

Schwarzschild hat in der Göttinger Aktinometrie B (*1*) die Beziehungen zwischen den einzelnen Photometrien abgeleitet. Als Beispiele seien hier angeführt die Vergleichungen der Größenskalen der Revised Harvard Photometry und des Potsdamer Generalkataloges, welche beide visuelle Messungen betreffen, sowie der Harvard Revised Photometry und der Göttinger Aktinometrie:

$$P - H = +\overset{m}{0{,}52} + \overset{m}{0{,}086}\,(H - \overset{m}{6{,}5}) - \overset{m}{0{,}13}\,Sp$$
$$G - H = -\overset{m}{0{,}58} - \overset{m}{0{,}031}\,(H - \overset{m}{6{,}5}) + \overset{m}{0{,}51}\,Sp,$$

hier sind an Stelle der Spektraltypen folgende Zahlen zu setzen: $B0 = 0{,}5$; $A0 = 1{,}0$; $F0 = 1{,}5$; $G0 = 2{,}0$; $K0 = 3{,}0$; $K2 = 3{,}5$; $K5 = 4{,}0$; $M_a = 4{,}5$. In der ungleichmäßigen Skala kommt die verschieden starke Änderung des Farbenindex mit dem Spektraltypus zum Ausdruck. Abgesehen von dem konstanten ersten Term, welcher die Nullpunktskorrektion enthält, gibt der zweite den Einfluß der Helligkeitsgleichung. Danach ist die Göttinger Skala um 3% weiter, die Potsdamer um 9% enger als die Harvardskala. Dies Ergebnis steht in einem gewissen Widerspruch zu den Vergleichungen zwischen Harvard und Potsdam, welche Müller und Kempf in Potsdam, sowie E. C. Pickering an der Harvardsternwarte (*53*) ausgeführt haben. Dabei ergab sich, daß die Potsdamer Skala für die weißen Sterne enger, für die gelben weiter als die Harvardskala ist. Es ist also noch ein Einfluß des Purkinjephänomens vorhanden, der in dem Schwarzschildschen Ansatz

unberücksichtigt geblieben ist. Zwischen den visuellen Messungen von Potsdam und Harvard besteht eine sehr große Farbengleichung; die weißen Sterne sind bei Harvard heller, die gelben und roten schwächer als in Potsdam. Die wirksame Wellenlänge der Harvardmessungen liegt bei kürzeren Wellenlängen als die der Potsdamer.

Als physiologische Fehlerquellen sind eigentlich nur der Helligkeitsfehler und das Purkinjephänomen anzusprechen; sie stellen Abweichungen vom Fechnerschen Gesetz bzw. von der Pogsonschen Formel dar, indem die Beurteilung des Skalenintervalles von der Helligkeit und von der Farbe des Sterns abhängt. Die Farbengleichung ist streng genommen nicht als ein Fehler anzusehen, da sie von der Natur des die Strahlung aufnehmenden Apparates abhängt. Der Farbenindex als besonders große Farbengleichung ist geeignet, als Maß der Farbe und der Energieverteilung im Sternspektrum zu dienen.

§ 3. Farben und Farbenäquivalente.

Die spektralphotometrischen Methoden erlauben die schärfste Bestimmung der Sternfarben; bei schwach leuchtenden Objekten scheitern derartige Untersuchungen an der Lichtschwäche. Seit SCHWARZSCHILD ist man dazu übergegangen, die Farbe eines Sterns durch eine andere quantitativ auch für die schwächeren Sterne leicht bestimmbare Eigenschaft festzulegen, nämlich durch die Farbtönung oder den Farbenindex, d. h. durch das Intensitätsverhältnis zweier verschiedenen Spektralbezirke. Die genannten Methoden haben einen quantitativen Charakter, da der Hauptwert auf die Messung der Intensitäten gelegt wird, während die Sternfarbe allein auf die Qualität des Lichtstrahls Bezug nimmt.

Die primitivste Untersuchung der Sternfarben stellt die visuelle Schätzung in einer Gedächnisskala dar. Die gebräuchlichste Farbenskala ist die von OSTHOFF (*59*), in der die bei den einfachen Sternen auftretenden Farben durch die Zahlen 0^c für Reinweiß bis 9^c für Rot ausgedrückt werden. Der linearen Farbenskala von OSTHOFF, welche die Farbe allein nach der Tönung beurteilt, stellt HAGEN (*24*) eine Flächenskala gegenüber, die auch die Sättigung des Farbtons angibt, wobei unter dieser die stärkere oder geringere Vermischung des Grundtons mit den uneigentlichen Farben Weiß oder Schwarz zu verstehen ist. Die Farbenauffassung wechselt von Beobachter zu Beobachter und ist außerdem in hohem Maße von der Helligkeit des Objektes abhängig. Von Farbenverzeichnissen der Sterne sind zu nennen: die Potsdamer Durchmusterung (*52*), ferner die Farbenkataloge von SESTINI, KRÜGER, OSTHOFF und LAU (*58*). Die ersten Versuche von ZÖLLNER (*37*), die Sternfarben kolorimetrisch zu messen, scheiterten, da es nicht gelang, die Mischfarben, welche beim Durchgang weißen Lichtes durch eine zwischen zwei Nikolschen Prismen befindliche Bergkristallplate entstehen, den Sternfarben vollkommen gleich zu machen. J. WILSING

(*55*) verwandelt mittels eines Rotfilters die Sternstrahlung in meßbarer Weise in eine Strahlung niederer Temperatur; diese wird mit dem durch eine kleine Glühlampe erzeugten künstlichen Stern in bezug auf Intensität und Farbe verglichen. Das Wilsingsche Kolorimeter — so einfach seine Konstruktion ist und so bequem auch die Reduktion der Messungen sich gestaltet — läßt sich nicht auf die schwächsten Sterne anwenden, weil der wirkliche Stern durch das Farbfilter geschwächt wird.

Andere Methoden, Farbenäquivalente rein qualitativen Charakters zu erhalten, sind von Comstock und Lau (*21*) für visuelle Beobachtungen, von Hertzsprung und Bergstrand (*14*) für photographische Aufnahmen vorgeschlagen worden: Vor das Objektiv eines Fernrohrs wird ein grobes Gitter gesetzt, durch das zu beiden Seiten der Zentralbilder der Sterne kurze Beugungsspektren entstehen. Den optischen Schwerpunkt dieser Beugungsspektren, das ist diejenige Wellenlänge im Spektrum eines Sterns, welche den größten Eindruck im Auge oder auf der photographischen Platte hervorruft [1]), bezeichnet man als effektive Wellenlänge. Sie hängt von der benutzten Plattensorte und von der Energieverteilung im Sternspektrum ab. Die linearen Abstände der optischen Schwerpunkte der Spektren gleicher Ordnung zu beiden Seiten der Zentralbilder bestimmen die Farbe des Sterns. Die Methode scheint keiner großen Genauigkeit fähig zu sein; Bildstärke, Verschiedenheit der Achromasie des Objektivs und Fokussierung beeinflussen in zum Teil noch ungeklärter Weise die Bestimmung der λ_{eff}. Neuerdings hat Lindblad (*44*) auch die Grenze der Beugungsspektren nach der Seite der kürzeren Wellen, die sogenannte Minimalwellenlänge, als Farbenäquivalent benutzt. Um miteinander vergleichbare Werte von λ_{min} zu erhalten, hat man wie bei der Bestimmung der λ_{eff} auf gleiche Bildstärke zu reduzieren, sowie auf den Wechsel der Plattenempfindlichkeit, auf die Absorption in der Erdatmosphäre und auf andere Aufnahmebedingungen Rücksicht zu nehmen.

Auf die Bestimmung der photographischen Farbenindizes ist bereits im § 2 hingewiesen worden. Diese Methode beruht auf der differentiellen Verknüpfung von visuellen und photographischen Helligkeitsskalen. Die Kingschen Farbenindizes (*39*) sind gewonnen aus den Pickeringschen visuellen und den Kingschen photographischen, die der Göttinger Aktinometrie (*1*) aus den Potsdamer visuellen und den Göttinger photographischen Helligkeiten. Visuelle und photographische Helligkeiten sind an verschiedenen Orten, zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Instrumenten angestellt, so daß man sich von vornherein schwer ein Urteil bilden kann, ob beide Systeme von Helligkeiten vollkommen gleichartig sind. Wesentlich günstiger liegen die

[1]) Streng genommen sind beide Definitionen der effektiven Wellenlänge nicht einander äquivalent.

Bedingungen bei der Yerkes Actinometry, deren photographische und photovisuelle Sterngrößen mit dem gleichen Instrument und an demselben Ort erhalten sind. Die idealste Beobachtungsweise gründet die Bestimmung des Farbenindex auf die gleichzeitige Messung der visuellen und photographischen Helligkeit mit dem gleichen Instrument an demselben Ort, wodurch insbesondere Änderungen des Luftzustandes eliminiert werden. Dies erstrebenswerte Ziel läßt sich mit der Tikhoff-Tammschen Methode (*16*) erreichen: Vor der Mitte des Fernrohrobjektives wird eine runde Scheibe angebracht, und eine orthochromatische Platte wird in den Brennpunkt der gelben Strahlen gestellt. Man erhält dann Sternbilder, welche ein zentrales Kernbild zeigen, umgeben von einem getrennten Ring. Dieser entsteht unter der Einwirkung der blauen, das Kernbild hingegen unter der Einwirkung der gelben Strahlen. Die Zentralblende dient dazu, alle blauen Strahlen von dem gelben Kernbild abzuschirmen. Durch diese einfache Zentralblendenvorrichtung wird es möglich, die Helligkeitsintensität der Sterne in zwei Spektralgebieten auf Grund einer einzigen Aufnahme zu messen.

Auf lichtelektrischem Wege hat BOTTLINGER (*63*) mittels einer Kaliumzelle die Farbenindizes von 459 Sternen gemessen, indem er jeden Stern abwechselnd mit Blau- und Gelbfilter beobachtete. Das Maximum der Empfindlichkeit der Kaliumzelle mit Gelbfilter liegt bei etwa 457, mit Blaufilter bei 437 $\mu\mu$. Obwohl die Skala der lichtelektrischen Farbenindizes wesentlich enger ist, als die der photographischen, sind die Bottlingerschen Farbenindizes allen früheren an Genauigkeit überlegen [1]).

In den Annalen der Sternwarte zu Leiden hat HERTZSPRUNG (*11*) es unternommen, alle ihm bis 1920 zugänglichen Werte für die Farben und Farbenäquivalente der Sterne auf ein einheitliches System zu beziehen. Als solches wählt er das der Wilsingschen spektralphotometrischen Messungen bzw. die aus ihnen auf Grund des Planckschen Gesetzes abgeleitete $\frac{c}{T}$ Skala.

---

[1]) Die Spektroskopie untersucht die Sterne nach dem Auftreten und nach der Stärke gewisser Linien im Spektrum und reiht sie nach bestimmten Gesichtspunkten in Klassen ein, die mit den großen Buchstaben des lateinischen Alphabets benannt werden. Übergänge von einer Klasse zur folgenden werden durch die betreffenden Buchstaben beider Klassen mit einer dazwischen gestellten Zahl, die von 0 bis 9 laufen kann, bezeichnet. Der zweite Buchstabe wird häufig weggelassen, da die Übergänge nur in dem Sinn der Entwicklung der Sterne von *B* über *A*, *F*, *G*, *K* nach *M* stattfinden. Wenn auch zwischen Färbung und Spektraltypus ein ziemlich enger Zusammenhang besteht, der in erster Linie daher rührt, daß beide aufs engste mit der Temperatur verknüpft sind, kann der Spektraltypus nicht als Farbenäquivalent angesprochen werden.

§ 4. Die Gesamtstrahlung der Sterne.

Die in § 1 und § 2 besprochenen Methoden greifen einen mehr oder minder weiten Spektralbereich aus der Gesamtstrahlung der Sterne heraus; die Messungen geben nur Relativwerte der Helligkeit. Die nunmehr zu besprechenden Verfahren beziehen sich auf die gesamte von den Sternen zu uns gelangende Strahlung und geben sie direkt in den absoluten Maßeinheiten der Erg oder der Kalorien. Durch Vorschalten geeigneter Farbfilter lassen sich absolute Strahlungsintensitäten in scharf definierbaren Spektralbezirken bestimmen. Allerdings ist zu beachten, daß nicht die eigentliche außerterrestrische Gesamtstrahlung des Sterns, sondern nur der Bruchteil, welcher von der Erdatmosphäre durchgelassen wird, mit dem die Strahlung aufnehmenden Apparat gemessen wird. Die Atmosphäre wirkt wie ein Farbfilter; die kurzwellige Strahlung unter 300 $\mu\mu$ wird völlig ausgelöscht, im Ultrarot wirken Wasserdampf- und Kohlensäurebanden stark selektiv absorbierend. Überdies ist die Erdatmosphäre ein sehr ungleichmäßiger Filter, dessen Wirkung von den jeweiligen Witterungsverhältnissen abhängt; es ist daher eine der Hauptaufgaben der Astrophotometrie, den atmosphärischen Einfluß aus den Helligkeitsbeobachtungen der Sterne zu eliminieren. Die visuellen und photographischen Messungen werden gewöhnlich auf das Zenit des Beobachtungsortes bezogen, die spektralphotometrischen und die Messungen der Gesamtstrahlung auf den leeren Raum.

Ist die Oberfläche eines Körpers mit Ruß geschwärzt, so absorbiert sie die auf sie fallende strahlende Energie und verwandelt sie in Wärmeenergie; die Fähigkeit, in Wärmeenergie überzugehen, kommt den ultraroten wie den sichtbaren und ultravioletten Strahlen zu. An diese Eigenschaft berußter Oberflächen knüpfen die Methoden zur Messung der Gesamtstrahlung der Sterne an: 1. die radiometrische, 2. die bolometrische, 3. die thermoelektrische.

Die radiometrische Methode. In seiner einfachsten Konstruktion geht das Radiometer auf Crookes zurück: In einem luftleer gemachten Glasballon ist ein Glashütchen auf eine vertikale Spitze gestellt; an ihm sind mittels eines Drahtkreuzes vier vertikale, äußerst leichte Blättchen aus Glimmer angebracht. Diese sind auf der bestrahlten Seite geschwärzt. Unter der Einwirkung einer Energiestrahlung fangen die Flügelchen an, sich zu drehen, wobei die nicht geschwärzten Seiten vorangehen. Pringsheim (*66*) hat im Jahre 1883 das Radiometer zum Studium der Wärmestrahlung benutzt; er hing die Flügel an einem Faden auf und maß die Torsion desselben, d. h. den Winkel, um den sich die Flügel drehten, wenn Strahlen auf ihre geschwärzten Flächen fielen. Nichols (*22*) hat den Pringsheimschen Apparat weiter vervollkommnet und am 61 cm Reflektor des Yerkes Observatoriums zur Messung der Sternstrahlung benutzt. Die Empfindlichkeit seines

Apparates konnte NICHOLS soweit steigern, daß eine Kerze aufgestellt in 1 m Distanz vom Radiometer auf der Skala eine Ablenkung von 724 mm ergab. Da das Öffnungsverhältnis des Strahlungsempfängers (2 mm) und des Reflektors 1 : 305 beträgt, so gibt das Radiometer in Verbindung mit dem Reflektor eine Ablenkung von 1 mm, wenn die Kerze in einer Entfernung von etwa 8 km aufgestellt wird. Für das Verhältnis der Gesamtstrahlung (nicht verbessert wegen der atmosphärischen Absorption) von Wega, Arktur, Jupiter und Saturn fand NICHOLS 1 : 2,2 : 4,7 : 0,74. Späterhin ist die radiometrische Methode zur Messung der Sternstrahlung nicht mehr benutzt worden; sie ist verdrängt durch die beiden anderen Methoden, deren Empfindlichkeit dem radiometrischen Verfahren weit überlegen ist.

Die bolometrische Methode. Die Konstruktion des Bolometers fußt auf der Eigenschaft von Metalldrähten, deren elektrischer Widerstand sich mit zunehmender Temperatur vergrößert. Der empfindliche Teil des Bolometers besteht aus einem geschwärzten schmalen Metallstreifen, der die auf ihn fallende Strahlung so gut wie vollständig absorbiert. Die dabei erzeugte Erwärmung des Streifens wird durch die infolge der Temperaturerhöhung eintretende Vermehrung des elektrischen Widerstandes gemessen. Zu dem Zweck wird der Streifen als ein Zweig in eine Wheatstonesche Brücke eingeschaltet, die so abgeglichen ist, daß sich bei unbestrahltem Bolometer das Galvanometer der Brücke in seiner Ruhelage befindet. Bei Bestrahlung des geschwärzten Metallstreifens ist die Stromstärke in der Brücke nicht mehr gleich Null; die Galvanometernadel wird um einen gewissen Betrag abgelenkt, den man nach der Methode der Spiegelablesung mißt. Aus dem Betrag dieser Ablenkung läßt sich die Widerstandsänderung des Bolometers, damit auch der Grad seiner Erwärmung und hieraus die Menge der strahlenden Energie finden, welche das Bolometer getroffen hat.

Die Konstruktion des Bolometers ist in hervorragender Weise durch LANGLEY (*67*) gefördert worden, welcher die zuerst von ihm ausgebildete spektralbolometrische Methode auf das Sonnenspektrum anwandte. WARBURG, LEITHÄUSER und JOHANSEN (*7*) haben das Verhalten des Linearbolometers im Vakuum theoretisch und experimentell einer systematischen Untersuchung unterzogen und auf die Vorteile hingewiesen, die das Vakuumbolometer dem Luftbolometer gegenüber aufweist. Nicht nur fallen bei ihm Störungen fort, wie sie etwa durch den wechselnden Feuchtigkeitsgehalt der Luft oder durch Luftstörungen verursacht werden. Vor allem wird die Empfindlichkeit des Bolometers bedeutend erhöht, weil der Bolometerstreifen keine Wärme durch Luftleitung verliert und so bei gleicher Bestrahlung eine höhere Temperatur als in Luft annimmt. Die Verhältnisse gestalten sich am günstigsten bei den schmalsten Streifen, wie man sie auch zur Erzielung einer großen spektralen Auflösung braucht. Je schmaler nämlich der Streifen ge-

macht wird, desto größer ist bei einem Luftbolometer der Verlust durch Luftleitung im Vergleich zu dem Verlust durch Ausstrahlung; desto erheblicher ist also die vorteilhafte Wirkung des Evakuierens. Die Empfindlichkeit des Platinstreifens läßt sich noch weiter steigern, wenn man ihn auch möglichst dünn macht. Der Streifen besitzt dann eine geringe Wärmekapazität, ist daher schnell wirksam und von hoher Empfindlichkeit für schwache thermische Strahlung. W. W. Coblentz benutzte Material, das nicht dicker als 0,0003 mm war.

Buchwald (*9*) fand für die Wirkungsweise von Vakuumbolometern folgende Gesetzmäßigkeit: Befindet sich der Platinstreifen in Luft unter Atmosphärendruck, so wächst die Empfindlichkeit ungefähr proportional dem Belastungsstrom des Bolometers. Bei 1 mm Druck ist eine Abweichung von der geraden Linie zu konstatieren und bei etwa 0,3 mm Druck zeigte die Empfindlichkeitskurve bei den angewandten Stromstärken bis 0,095 Ampere bereits ein Maximum. Dieses wird bei wachsender Luftverdünnung höher und höher und rückt gleichzeitig nach Stellen kleinerer Belastungsströme. Bei den breiteren Bolometerstreifen tritt das Maximum erst bei höherem Vakuum und bei einer größeren Belastungsspannung des Bolometers ein. Dabei kann nur bis zu solchen Stromstärken gegangen werden, bei denen die Galvanometernadel noch hinreichend ruhig steht. Der Grund dafür, daß das Maximum der Empfindlichkeitskurve mit steigendem Vakuum nach kleineren Belastungen rückt, ist darin zu erblicken, daß eine um so kleinere Belastung zu einer bestimmten Erhitzung des Bolometerstreifens und damit zur Auslösung sekundärer der Einstrahlung entgegenwirkender Einflüsse der Ausstrahlung genügt, je besser das Vakuum ist. Auch beim Luftbolometer wird bei sehr starker Belastung ein Maximum der Empfindlichkeit erreicht. Da die Strahlungsempfindlichkeit des Bolometers wesentlich von dem im Gefäß herrschenden Druck abhängt, ist eine dauernde Kontrolle der Konstanz des Vakuums notwendig. Bei geringer Strombelastung ist das Vakuumbolometer von 0,2 mm Streifenbreite durchschnittlich zehnmal so empfindlich, bei höchster Strombelastung nur fünfmal so empfindlich als ein Luftbolometer.

Das erste Vakuumbolometer zur Messung der Sternstrahlung konstruierte W. W. Coblentz (*34*); Resultate sind nicht bekannt geworden. Coblentz glaubt aus Prüfungen im Laboratorium schließen zu dürfen, daß das Vakuumbolometer eine nicht wesentlich höhere Strahlungsempfindlichkeit besitzt als das noch zu besprechende Vakuumthermoelement. Indes ist das Bolometer Störungen durch Wind und Temperaturschwankungen leichter ausgesetzt.

In jüngster Zeit hat C. G. Abbot (*36*) auf Veranlassung von G. E. Hale mit dem 250 cm Reflektor des Mount Wilsonobservatoriums spektralbolometrische Messungen der Sternstrahlung angestellt ähnlich denen, die Abbot (*5*) seit vielen Jahren am Smithsonian Institut

im Sonnenspektrum ausführt. Bolometer und Galvanometer wurden in ein Vakuum gebracht. Bei den ersten Versuchen befand sich das Bolometer im Newton-Fokus des Reflektors. Störungen durch elektrische Ströme und Luftzug veranlaßten ABBOT, die gesamte Apparatur einschließlich des Bolometers in einen Raum konstanter Temperatur überzuführen, durch den die Polachse des Reflektors geht. Der vom Stern kommende Lichtstrahl wird durch die Polachse geleitet; 6 m vor dem effektiven Cassegrain-Fokus des Teleskopes wird ein Konkavspiegel von 20 cm Durchmesser und 1 m Brennweite in den Strahlengang eingeführt, der im Abstand von 120 cm auf den Spalt des Spektrometers ein Bild entwirft. Die Äquivalentbrennweite des Reflektors in dieser Kombination beträgt 75 m. Bei einem Abstand des Maßstabes von 4,7 m war die Größe der Ausschläge bei BETEIGEUZE 14 mm; bei λ 0,83 μ lag das Maximum der Strahlung. Im übrigen ergaben sich starke Abweichungen von der schwarzen Strahlung. Die Ausschläge bei ALDEBARAN und CAPELLA waren ungefähr nur halb so groß wie bei BETEIGEUZE. Der Strom im Galvanometer, welcher einer Ablenkung von 1 mm auf der Skala entspricht, ist $2{,}5 \cdot 10^{-11}$ Ampere, die zugehörige Temperaturerhöhung des Bolometerstreifens $8 \cdot 10^{-8}$ Celsiusgrad. Ablenkungen bis auf 0,5 mm ließen sich noch sicher nachweisen. ABBOT hofft die Empfindlichkeit bei photographischer Registrierung auf das zehnfache des bisherigen Betrages steigern zu können; dadurch würde er imstande sein, noch die Sterne dritter und vierter Größe mit dem 250 cm Reflektor spektralbolometrisch zu messen.

Die thermoelektrische Methode. In der Anwendung des Radiometers und des Bolometers auf das Problem der Sternstrahlung ist man bisher über die ersten Versuche nicht hinausgekommen; ausgedehnte Messungsreihen wurden nach der thermoelektrischen Methode erhalten, die sich in der Folgezeit als sehr zuverlässig erwiesen hat. Im Gegensatz zum Bolometer verlangt das Thermoelement keine besondere Batterie; denn wenn dieses der Wärmestrahlung ausgesetzt wird, erzeugt es einen elektrischen Strom, welcher proportional der auffallenden Strahlungsenergie ist. Das Prinzip des Thermoelementes bzw. der Thermosäule ist folgendes: Zwei Drähte aus verschiedenen Metallen werden an dem einen Ende zusammengelötet; die anderen Enden werden durch Leitungsdrähte mit einem Galvanometer verbunden. Sobald man die Kontaktstelle der beiden Metalle erwärmt oder abkühlt, erhält man eine Ablenkung der Galvanometernadel. Eine größere Empfindlichkeit läßt sich erzielen, wenn man nach MELLONI eine Reihe von Wismut- und Antimonstäbchen durch Verlöten der Enden zu einer Kette zusammenfaßt, in der die Stäbchen der beiden Metalle abwechselnd aufeinander folgen. Die ungeraden Lötstellen liegen nebeneinander nach vorn, die geraden hinten. An dem Ende der Kette werden Kupferdrähte angeschraubt, welche die Thermosäule mit einem empfind-

lichen Galvanometer verbinden. Die vorderen ungeraden Lötstellen werden übereinander in eine auf der Längsrichtung senkrechte Linie gelegt — lineare Thermosäule — oder über eine quadratische Fläche verteilt, so daß die ganze Säule die Form eines Würfels hat. Bei dem Gebrauch werden die hinteren Lötstellen auf die Zimmertemperatur gehalten, die vorderen der Wirkung der Wärmestrahlen ausgesetzt.

Die ursprünglich zu thermoelektrischen Zwecken benutzten Stücke von Antimon und Wismut waren sehr massig und daher von großer Wärmekapazität; es bedurfte einer langen Zeit, bis infolge der Bestrahlung der Lötstelle ein Temperaturgleichgewicht hergestellt war. An diesem Nachteil litten die ersten von Huggins (*49*) und Stone (*50*) ausgeführten Strahlungsmessungen an den Sternen; jede Ablesung erforderte eine Bestrahlung von ungefähr 10 Minuten Dauer. Stone fand für das Verhältnis der Gesamtstrahlung von Arktur und Wega 3 : 2, ein Resultat, das mit den späteren Messungsergebnissen übereinstimmt.

Den ersten beachtenswerten Schritt in der Vervollkommnung der thermoelektrischen Methode tat Rubens (*68*); ihm gelang es, die Verzögerung der Mellonischen Thermosäule durch Verwendung dünner Eisen- und Konstantandrähte zu beseitigen. Im Jahre 1902 zeigte Lebedew (*6*), daß im hochgradigen Vakuum ein geschwärztes Thermoelement siebenmal so empfindlich ist als in Luft, während ein poliertes eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf das 25fache aufweist. Johannsen (*8*) hat die Bedingungen ausgearbeitet, unter denen sich die höchste Empfindlichkeit ergibt, die man mit zwei Metallen von bekannter thermoelektrischer Kraft, bekanntem Widerstand und Wärmeleitungsvermögen erreichen kann. Der Wärmeverlust wegen der Ableitung durch die Drähte muß ebenso groß sein wie der Wärmeverlust wegen der Ausstrahlung der Lötstelle. Die Radien der beiden Drähte müssen so gewählt werden, daß das Verhältnis zwischen der Wärmeableitung und dem elektrischen Widerstand in beiden gleich groß ist. Der Widerstand des Galvanometers muß gleich dem Widerstand des Thermoelementes sein. Pfund (*45*) hat mit einem Vakuumthermoelement in Verbindung mit dem 75 cm Reflektor der Allegheny Sternwarte Strahlungsmessungen an Wega, Jupiter und Altair angestellt. Die Materialien, welche Pfund zur Herstellung der Thermoelemente benutzte, sind die Hutchinschen (*60*) Wismutlegierungen (95 *Bi* + 5 *Sn* : 97 *Bi* + 3 *Sb*). Um möglichst dünne Drähte zu erhalten, schleuderte er die geschmolzene Masse in feinen Fäden über eine Spiegelglasplatte. Der Strahlungsempfänger bestand aus einer dünnen auf der Vorderseite geschwärzten Scheibe von ungefähr 1 mm Durchmesser, die aus einer kleinen Kugel von Lötmetall gepreßt war. Das Vakuum des Gefäßes wurde durch einen selbsttätigen Holzkohleentluftungsapparat besonderer Konstruktion aufrecht erhalten. Die Kerzenprüfung ergab

einen Ausschlag von 2400 mm, wenn die Hefnerlampe in einem Abstand von 1 m aufgestellt war.

In instrumenteller Hinsicht ist die thermoelektrische Methode hauptsächlich durch W. W. COBLENTZ (*33*) weiter ausgebaut und in ausgedehntem Maß auf die Fixsternstrahlung angewandt worden. COBLENTZ benutzte bei seinen ersten Versuchen eine Thermosäule, die aus zehn Verbindungen von Wismut und Silber bestand, die in einem Punkt sternartig zusammenlaufen. Nach der Kerzenprüfung war die Thermosäule fünfmal so empfindlich als das Nicholsche Radiometer. Der Empfänger, welcher die geradzahligen Lötstellen überdeckt, hatte einen Durchmesser von 1 mm. Zur Aufnahme der von dem Stern kommenden Strahlung genügt ein wesentlich kleinerer Strahlungsempfänger von geringer Wärmekapazität. COBLENTZ entschied sich später für den Bau von einfachen Thermoelementen aus sehr feinen Drähten und mit Strahlungsempfängern von 0,30 bis 0,35 mm Durchmesser. Die Empfindlichkeit dieser einfachen Thermoelemente war 150 bis 200mal so groß als die des Nicholschen Radiometers.

Weiterhin diskutierte COBLENTZ eingehend die Frage, welche metallischen Verbindungen sich am besten für die thermoelektrischen Untersuchungen eignen. Die einzelnen Drähte wurden in Serie miteinander verbunden, so daß der innere Widerstand bei der Prüfung stets derselbe blieb: 60 *Au* + 40 *Pd* : 90 *Pt* + 10 *Rh* : *Bi* : 95 *Bi* + 5 *Sn* : 97 *Bi* + 3 *Sb*: 90 *Pt* + 10 *Rh*. Die Drähte der metallischen Legierungen besaßen einen Durchmesser von 0,02 bis 0,025 mm; das reine Wismut hatte die Form eines Streifens von 0,07 mm Breite und von 0,01 bis 0,02 mm Dicke. Mit den ganz feinen Drähten war es möglich, die Wärmeleitung im Draht zu vermindern und auf diese Weise die Wärme auf der Lötstelle zu halten. Diesem Vorteil wirkt allerdings der große Widerstand in den Drähten von sehr kleinem Durchmesser entgegen. Die Strahlungsempfänger von 0,5 mm Durchmesser waren aus kleinen Zinnkugeln hergestellt, die zwischen dünnen Glimmerfolien platt gepreßt waren. Die Strahlungsempfindlichkeit wurde in der Weise geprüft, daß man das Bild eines künstlichen Sterns auf dem Strahlungsempfänger entwarf.

Element	Thermoelektrische Kraft	Relativwert	Strahlungsempfindlichkeit
Au + *Pd* : *Pt* + *Rh*	32	1,0	1,0
Pt + *Rh* : *Bi*	85	2,65	2,85
Bi : *Bi* + *Sn*	137	4,28	3,65
Bi + *Sn* : *Bi* + *Sb*	129	4,04	5,35
Bi + *Sb* : *Pt* + *Rh*	74	2,31	2,56

Die Tabelle zeigt, daß die Strahlungsempfindlichkeit der thermoelektrischen Kraft proportional ist; der Gewinn an Empfindlichkeit durch Verminderung der Wärmeleitung scheint gering zu sein. Da bei dem reinen Wismut der Streifen nicht so dünn gewählt war, wie er hätte hergestellt werden können, so ist anzunehmen, daß sich die Wirksamkeit des Wismutthermoelementes noch steigern läßt, wenn man einen feineren Draht benutzt. Das Thermoelement der Wismutlegierungen hat eine um 20% höhere Empfindlichkeit, als man nach der thermoelektrischen Kraft vermuten sollte. Der innere Widerstand der Wismutlegierungen, welcher das Dreifache des reinen Wismut beträgt, wirkt indes der hohen Empfindlichkeit der Wismutlegierungen entgegen. Das reine Wismut scheint sich am besten für die Strahlungsmessungen an den Sternen zu eignen. In der folgenden Tabelle ist für eine Reihe von Thermoelementen der innere Widerstand, sowie die Empfindlichkeit angegeben.

Nr. des Apparates	Nr. des Thermoelementes	Elemente	Durchmesser des Empfängers	Widerstand d. Thermoelementes Ohm	Galvanometerablenkung cm
7	1	$Bi + Sn : Bi + Sb$	0,4	11,3	68
	2	$Bi : Pt$	0,3	4,6	60
8	1	$Bi + Sn : Bi + Sb$	0,6	22,7	68
	2	$Bi + Sn : Bi + Sb$	0,4	16,2	76
9	1	$Bi + Sn : Bi + Sb$	0,6	19,8	58
	2	$Bi + Sn : Bi + Sb$	0,4	15,2	60
10	1	$Bi + Sn : Bi + Sb$	0,3	19,3	68
	2	$Au + Pd : Pt + Rh$	0,5	2,43	29

Demnach ist das Thermoelement $Au + Pd : Pt + Rh$ nur halb so empfindlich als das Thermoelement $Bi + Sn : Bi + Sb$. Die Strahlungsempfindlichkeit der Thermoelemente der Wismutlegierungen ist nicht merklich höher als die des reinen Wismut, obgleich sie eine um 57% größere thermoelektrische Kraft besitzen.

Die Coblentzsche Konstruktion des Behälters für die Thermoelemente ist aus der Abb. 1 ersichtlich: Die Thermoelemente sind in einem zylindrischen Glasgefäß T montiert; das Ansatzrohr enthält die Polenden P einer Funkenstrecke, um das Vakuum des Gefäßes zu prüfen. Durch das Fluoritfenster F fällt die Sternstrahlung auf das Thermoelement; das Sternbild und der Empfänger werden durch das Glasfenster G beobachtet. Jeder Behälter enthält zwei bis drei Thermoelemente. Es war nicht leicht, das Vakuum in vollem Maße aufrecht zu erhalten; infolge der von den Wandungen des Gefäßes und der geschwärzten Fläche des Empfängers ausgeschiedenen Dämpfe ver-

mindert sich die Strahlungsempfindlichkeit des Thermoelementes. COBLENTZ stützt sich bei seiner Konstruktion eines Entluftungsapparates auf die Erfahrungstatsache, daß metallisches Kalzium in erwärmtem Zustand die Eigenschaft besitzt, sich mit den atmosphärischen Dämpfen zu verbinden. Zu dem Zweck ist das Ende der Glasröhre, das aus Quartzglas besteht, mit metallischem Kalzium gefüllt; ein elektrischer Ofen in Form einer Porzellanröhre, welcher das Quartzglas umgibt, dient dazu, das metallische Kalzium zu erhitzen. Das Thermoelement ist U-förmig gebogen, so daß die beiden Lötstellen nahe beieinander liegen, was ihre abwechselnde Bestrahlung durch das Sternbild erleichtert.

Die Empfindlichkeit der Coblentzschen Thermoelemente in Verbindung mit dem 100 cm Reflektor des Lowellobservatoriums war 400 bis 500mal so groß als die des Nicholschen Radiometers in Verbindung mit dem 61 cm Reflektor des Yerkesobservatoriums. Die Strahlung der Sterne 6. bis 7. Größe konnte von COBLENTZ mit der gleichen Genauigkeit gemessen werden, mit der NICHOLS Wega maß. Der Gewinn an Empfindlichkeit ist zu einem geringen Teil auf die günstigere atmo-

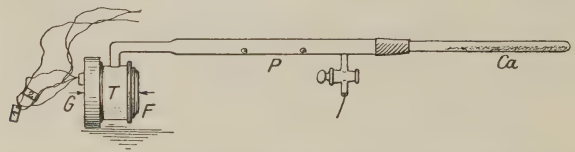


Abb. 1. Behälter für die Thermoelemente in der COBLENTZschen Konstruktion (aus Popular Astronomy, Vol. XXXI, No. 2, Plate V, Fig. 3).

sphärische Durchlässigkeit in Flagstaff (2400 m) und auf den größeren Durchmesser des Spiegels zurückzuführen. Die totale Strahlung von dem Stern Arktur, welche eine Galvanometerablenkung von 84 mm gab, ist etwas größer als der 100millionste Teil der Strahlung einer Kerze in einer Entfernung von 1 m. Eine Ablenkung von 1 mm würde also beobachtet werden, wenn die Kerze in einem Abstand von 92 km aufgestellt wird. Im Jahre 1914 maß COBLENTZ am 92 cm Croßley Reflektor des Lickobservatoriums thermoelektrisch die Strahlung von 110 Sternen; diese Messungen wurden im Jahre 1921 in Flagstaff mit dem 100 cm Reflektor des Lowell Observatoriums ergänzt.

Den Unterschied der bolometrischen und der visuellen Sterngröße bezeichnen PETTIT und NICHOLSON (*35*) als Wärmeindex. Da die bolometrische Helligkeit in absolutem Maß bestimmt wird, der Nullpunkt der visuellen Größenskala hingegen willkürlich ist, geben beide kein vergleichbares Maß für die Strahlung eines Sterns in verschiedenen Spektralbezirken. Demgemäß ist der Nullpunkt der Wärmeindizes irgendwie festzulegen; nach Übereinkunft wird der Wärmeindex ebenso wie der photographische Farbenindex für den Spektraltypus *A*0 gleich Null gesetzt.

Eine sichere Kenntnis über das Emissionsvermögen in verschiedenen Teilen des Sternspektrums läßt sich erzielen, wenn man die Strahlung vor dem Auftreffen auf den Strahlungsempfänger durch ein Filter leitet. Von großem Nutzen hat sich die Wasserzelle erwiesen, welche die ultrarote Strahlung jenseits 1,3 μ vollständig absorbiert und die sichtbare und die ultraviolette durchläßt, Die Messungen der Sternstrahlung mit und ohne Wasserzelle geben uns Aufschluß über die Energiebeträge in zwei verschiedenen Teilen des Spektrums, insbesondere über die für viele Probleme der Astrophysik wichtige ultrarote Strahlung. Beispielsweise läßt uns die Wasserzelle die dunklen Begleiter von Doppelsternen auffinden, die sich durch die sichtbare oder ultraviolette Strahlung nicht mehr offenbaren. Die Anwendung der thermoelektrischen Methode in Verbindung mit der Wasserzelle auf die veränderlichen Sterne, insbesondere auf diejenigen vom späten Spektraltypus läßt für die Zukunft wichtige Resultate erhoffen, wie die Beobachtungen von Pettit und Nicholson gezeigt haben.

Im Jahre 1921 ging Coblentz dazu über, die spektrale Energieverteilung im Sternspektrum nach der thermoelektrischen Methode mittels Farbfiltern zu messen; diese wurden einzeln oder zu mehreren benutzt, um die Strahlungskomponenten in scharf begrenzten Spektralbereichen zu erhalten, vom äußersten Ultraviolett, wo die Undurchlässigkeit der Erdatmosphäre und das geringe Reflexionsvermögen der Silberspiegel eine Grenze ziehen, bis zum Ultrarot. Die Spektralbereiche, deren Strahlung gemessen wurde, sind 0,3 bis 0,43, 0,43 bis 0,6, 0,6 bis 1,4, 1,4 bis 4,1 und 4,1 bis 10 μ. Diese Methode hat wie jede andere, welche nur eine geringe Dispersion des Spektrums benutzt, den großen Nachteil, daß sich der selektive Einfluß der Absorptionslinien und -banden nicht eliminieren läßt.

II. Die Resultate der Strahlungsmessungen.

Die Strahlung der Fixsterne verhält sich erfahrungsgemäß nahezu wie schwarze Strahlung. Dies erscheint um so verwunderlicher, als nicht eine gewisse ausgezeichnete Schicht als Hauptquelle der Strahlung zu betrachten ist. Die ausgesandte Strahlung ist vielmehr die integrale Wirkung vieler Schichten mit stetig veränderlicher Temperatur, und erst durch das Zusammenwirken von Emission und Absorption dieser Schichten entsteht die emittierte Strahlung. Die Oberfläche eines Sterns strahlt wie die der Sonne nicht gleichmäßig. Die Gesamtstrahlung setzt sich aus einer Reihe Teilstrahlungen zusammen, von denen jede einem besonderen spektralen Energieverteilungsgesetz folgt.

§ 1. Die effektiven Temperaturen der Sterne auf Grund der spektralphotometrischen Messungen.

Unter der Voraussetzung, daß die Strahlung der Fixsterne derjenigen von schwarzen Körpern verschiedener Temperatur entspricht, läßt sich

aus der gemessenen Energieverteilung in den Sternspektren mittels der Planckschen Energiegleichung die effektive Temperatur bestimmen, d. h. diejenige Temperatur, welche entsprechend der Energieverteilung an der Oberfläche des Sterns herrschen würde, wenn diese sich wie ein schwarzer Strahler verhielte.

Die Temperaturen, welche ROSENBERG (*2*) aus den von ihm photographisch bestimmten Energiekurven abgeleitet hat, erreichen bei einigen Sternen des frühen *A*-Typus unendlich hohe Werte (ζ Ursae majoris, α Coronae borealis); die von WILSING, SCHEINER und MÜNCH (*54*) gefundenen Temperaturen überschreiten selbst bei den heißesten Sternen 15000° nur in ganz seltenen Fällen. Die Unterschiede zwischen den beiden Reihen effektiver Temperaturen verschwinden bei etwa 5000°, um bei den späten Typen mit entgegengesetztem Vorzeichen wieder aufzutreten. Wie ROSENBERG gezeigt hat, lassen sich beide Temperaturskalen durch eine lineare Transformation ineinander überführen. Stellt man den reziproken Wert der Temperatur nach WILSING $\frac{c}{T_W}$, wo c die Konstante des Planckschen Gesetzes ist, als Funktion des entsprechenden nach ROSENBERG $\frac{c}{T_R}$ dar, so gruppieren sich die zugehörigen Punkte sehr nahe um eine Gerade, deren Gleichung lautet:

$$\frac{c}{T_R} = \frac{10}{6{,}2} \cdot \frac{c}{T_W} - 2{,}00.$$

Die Wilsingschen Werte $\frac{c}{T_W}$ und die Rosenbergschen $\frac{c}{T_R}$ lassen sich in hinreichend gute Übereinstimmung bringen, wenn man entweder die Potsdamer Skala im Verhältnis 10:6,2 erweitert oder die Rosenbergsche im umgekehrten Verhältnis zusammendrückt.

Nach eigenen Untersuchungen (*17*) bestehen keine systematischen Unterschiede zwischen den visuellen und photographischen Bestimmungen der spektralen Energie; vielmehr ist das Plancksche Gesetz für die Strahlung der Sterne in dem relativ weiten Spektralbereich der visuell und photographisch wirksamen Wellenlängen nicht mehr annäherungsweise erfüllt. Die Wilsingsche Temperaturskala bezieht sich auf den Spektralbereich λ 451—642, die Rosenbergsche auf λ 400—500 $\mu\mu$. Die mit fortschreitendem Spektraltypus zunehmende Depression der beobachteten Energiekurve im Ultraviolett jenseits λ 450 $\mu\mu$ hat das Überführungsverhältnis 6,2 : 10 beider Temperaturenskalen zur Folge. Diese Senkung der Energiekurve ist entweder allein auf die selektive Absorption der in dem ultravioletten Teil des Spektrums besonders zahlreichen Absorptionslinien zurückzuführen, oder sie ist außerdem noch durch eine allgemeine mit der Wellenlänge veränderliche in der Sternatmosphäre wirksame Absorption oder Beugung zu erklären. Nach H. H. PLASKETT (*42*) ist die Depression der Sonnenenergiekurve

im Ultraviolett durch die Absorptionslinien bedingt, da die nahezu absorptionsfreie Energiekurve des zentralen Teiles der Sonne bis λ 390 $\mu\mu$ einem schwarzen Strahler von 6700° bis 7000° entspricht.

Verzichtet man auf die rechnerische Darstellung der spektralphotometrischen Messungen im Ultraviolett jenseits λ 450 $\mu\mu$ durch das Plancksche Gesetz, so stimmen die von mir aus den Wilsingschen und Rosenbergschen Messungen abgeleiteten Temperaturskalen vom Spektraltypus A 5 bis M_a sehr gut miteinander überein (vgl. Tabelle 1). Die Temperaturen der frühen Spektraltypen sind nach Rosenberg wesentlich größer, als nach Wilsing. Welches die richtige Temperaturskala ist, läßt sich von vornherein nicht entscheiden. Sicherlich sind die Wilsingschen Temperaturen für die frühen Spektraltypen zu klein, was schon daraus hervorgeht, daß Wilsings (*55*) kolorimetrische Messungen wesentlich höhere Temperaturen ergeben. Der Grund für die Unstimmigkeit ist wahrscheinlich in der spektralen Extinktion der Erdatmosphäre zu suchen; die mangelhafte Kenntnis derselben macht eine exakte Bestimmung der Temperatur der heißesten Sterne illusorisch.

Tabelle 1.

Die Temperaturen der Sterne.

Spektraltypus	Wilsing	Rosenberg	King	
			Farbtemperatur	Strahlungstemperatur
B0	12300°	30000°	22700°	22700°
B5	11450°	18000°	15200°	14900°
A0	10250°	12000°	11600°	11300°
A5	9000°	9000°	8800°	8600°
F0	7950°	7850°	7900°	7700°
F5	6880°	6930°	7000°	6800°
G0	5980°	6000°	6040°	5870°
G5	5250°	5200°	5090°	4950°
K0	4570°	4570°	4570°	4440°
K5	3860°	3840°	3640°	3550°
M_a	3550°	3580°	3430°	3340°

Die spektralphotometrischen Messungen von R. A. Sampson (*43*) und H. H. Plaskett (*42*) umfassen nur wenige Objekte, desgleichen auch die Beobachtungen, welche W.W. Coblentz (*33*) mit Thermoelement und Farbfilter am 100 cm Reflektor des Lowellobservatoriums angestellt hat. Abgesehen von den ganz frühen Spektraltypen stimmen die Temperaturen mit den von mir aus den Wilsingschen und Rosenbergschen Messungen abgeleiteten befriedigend überein (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2.

R. A. SAMPSON			H. H. PLASKETT			W. W. COBLENTZ		
γ Cassiopeiae	Bo	16900°	γ Cassiopeiae	Bo	15000°	ε Orionis	Bo	13000°
α Lyrae	Ao	11200°	ε Persei	Bo	15000°	β Orionis	B8	10000°
α Aquilae	A5	10000°	α Cygni	A2	9000°	α Lyrae	Ao	8000°
β Cassiopeiae	F5	8800°	δ Cassiopeiae	A5	9000°	α Cygni	A2	9000°
Polaris	F8	6800°	α Aurigae	Go	5500—6000°	α Aquilae	A5	8000°
ε Cygni	Ko	5100°	β Geminorum	Ko	5000—5500°	α Canis minoris	F5	6000°
α Cassiopeiae	Ko	4700°				α Aurigae	Go	6000°
β Andromedae	M_a	3500°				α Bootis	Ko	4000°
						β Geminorum	Ko	5500°
						α Tauri	K5	3500°
						α Orionis	M_a	3000°

Inwieweit die Energieverteilung in den Sternspektren durch das Plancksche Gesetz dargestellt wird, ist aus der Abb. 2 zu ersehen, welche den Verlauf der Energiekurven für die Spektraltypen $B4$, $A4$, $F4$, $G4$, $K4$ und M_a gibt. Wenn man von den frühen zu den späten

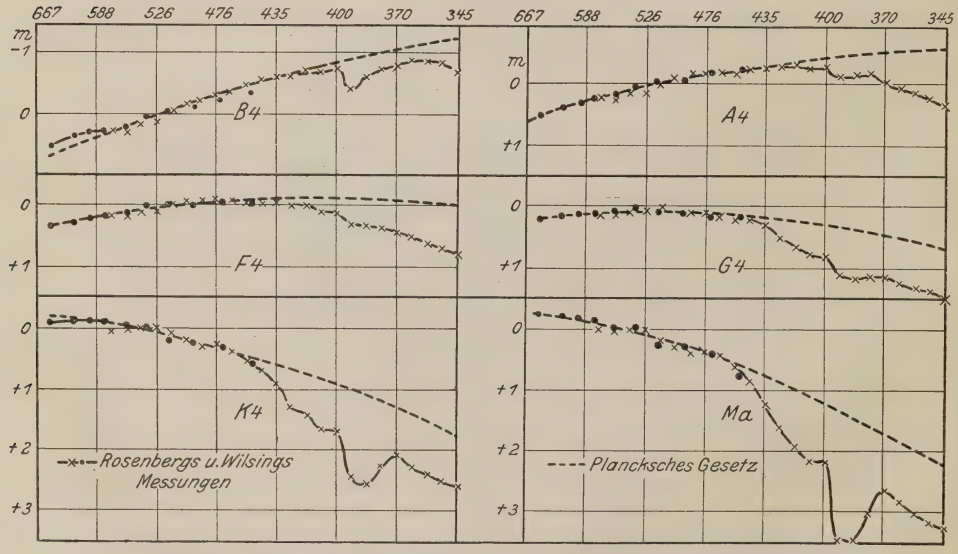


Abb. 2. Mittlere Energiekurven einzelner Spektraltypen (aus Naturwissenschaften, XII, 699, 1924).

Typen fortschreitet, verschiebt sich das Intensitätsmaximum von den kurzen zu den langen Wellenlängen. Besonders charakteristisch für die Energiekurven ist ein Absorptionsgebiet, das mehr oder minder allen Spektralklassen gemeinsam, aber verschiedenen Ursprungs ist. Bei den Spektraltypen B 4 und A 4 sind es die im Ultraviolett sich

häufenden Wasserstoffabsorptionslinien, welche das dunkle Band hervorrufen. Bei dem A 4-, besonders aber bei dem F 4-Typus tritt es scheinbar fast gar nicht in Erscheinung; hier bedingt es zusammen mit dem weiter im Ultraviolett sich anschließenden allgemeinen Absorptionsgebiet, das sich von λ 380 bis λ 340 $\mu\mu$ erstreckt, eine Senkung der Energiekurve. Bei dem G 4, K 4 und M_a Typus ist das breite und intensive Absorptionsband auf die Cyanogenbande bei λ 388 $\mu\mu$ zurückzuführen.

§ 2. Die Farb- und Strahlungstemperaturen der Sterne.

Will man die Messungen in den weiten mehr oder minder scharf begrenzten Spektralbereichen zur Temperaturbestimmung verwenden, so erscheint es nützlich, den Temperaturbegriff etwas genauer zu umschreiben. Die Farbtemperatur eines Sterns bezieht sich auf den Verlauf der beobachteten Energiekurve in dem absorptionsfreien Spektralbereich λ 451 bis 642 $\mu\mu$ und entspricht daher der Temperatur eines schwarzen Strahlers, welcher in den angegebenen Grenzen die gleiche Intensitätsverteilung zeigt, wie der Stern. In diesem Sinn geben die spektralphotometrischen Messungen von Wilsing und Rosenberg eine eindeutig bestimmte Temperaturskala für die einzelnen Spektraltypen. Die Farbtemperatur berücksichtigt nun nicht die Abweichung der beobachteten Energiekurve eines Sterns von der idealisierten im Ultrarot und Ultraviolett. Da die Gesamtstrahlung eines Sterns oder auch die photographische Helligkeit den Einfluß der Depression der Energiekurve einbegreift, wird die Strahlungstemperatur der bolometrischen oder der photographischen Helligkeit niedriger sein als die zugehörige Farbtemperatur. Andererseits da die Senkung der Energiekurve in denjenigen Wellenlängen, für die das menschliche Auge empfindlich ist, vernachlässigt werden kann, wird man die Strahlungstemperatur der visuellen Helligkeit gleich der Farbtemperatur setzen können. Um den scheinbaren oder den wahren Durchmesser eines Sterns aus seiner Helligkeit zu bestimmen, hat man mit der zugehörigen Strahlungstemperatur zu rechnen.

Da die Farbtemperatur eines Sterns von dem Gradienten der Energiekurve abhängt, werden Unsicherheiten in dem Verlauf der Kurve die Genauigkeit der Temperaturbestimmung mehr oder minder stark beeinträchtigen; es scheint vorteilhafter zu sein, die Farbtemperatur aus dem Verhältnis der Helligkeiten in relativ weiten Spektralbereichen z. B. aus dem photographischen Farbenindex zu berechnen. Zu dem Zweck sind gewisse Grundannahmen über die Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre, über die Farbenempfindlichkeit des menschlichen Auges und der photographischen Platte und über die Farbendurchlässigkeit der optischen Apparatur zu machen. Mein erster Versuch (*64*), die Kingschen (*39*) Farbenindizes durch die spektralphoto-

metrisch bestimmten Farbtemperaturen darzustellen, unter der Annahme daß die Sterne wie schwarze Körper strahlen, mißlang. Die Berücksichtigung der Depression der Energiekurve im Ultraviolett führt zu einer fast vollkommenen Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Die aus den Kingschen Farbenindizes gefolgerten Farb- und Strahlungstemperaturen sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Auch hier sind die Temperaturen der frühen Spektraltypen noch relativ unsicher. Einmal geht aus dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht mit Sicherheit hervor, ob die Sterne des Spektraltypus $B0$ eine Senkung der Energiekurve im Ultraviolett besitzen. Andererseits ist der mittlere Kingsche Farbenindex für diesen Spektraltypus dem absoluten Betrage nach sicherlich zu groß. Nach der Farbenindexliste von KING besitzen die Sterne des Südhimmels einen außergewöhnlich großen negativen Farbenindex; die drei weißesten Sterne sind α Lupi $B2$ $-0{,}73^m$; ζ Centauri $B2p$ -0.63^m; δ Orionis $B0$ $-0{,}50^m$. Nach meiner Rechnung ist der Farbenindex des unendlich heißen Strahlers im Kingschen System -0.58^m. Entweder sind nun die von KING für die beiden erstgenannten Sterne angegebenen Farbenindizes falsch, oder aber es verhalten sich die Sterne der ganz frühen Spektraltypen nicht wie normale Strahler. Wahrscheinlich hat zum Teil die noch mangelhafte Kenntnis der spektralen Extinktion und ihrer zeitlichen Änderung die starke Streuung in den photographischen Farbenindizes der frühen Spektraltypen hervorgerufen. Weiterhin ist zu bedenken, daß die Kingschen Farbenindizes sich auf Helligkeiten stützen, welche zu ganz verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Instrumenten erhalten sind. Es ist sehr erwünscht, daß sowohl spektralphotometrische Messungen als auch Farbenindizes der heißen Sterne bei möglichst genauer Berücksichtigung der zeitlichen Extinktionsschwankungen erhalten werden. Um die höchste Genauigkeit zu erzielen, wird sich das Tikhoff-Tammsche (*16*) Verfahren am besten zur Bestimmung der Farbenindizes eignen, da bei ihm die Aufnahmen im gelben und blauen Licht des Sterns gleichzeitig erfolgen. Solange ein Material von sicher bestimmten Farbenindizes für die frühen Spektraltypen nicht vorhanden ist, bin ich geneigt, den mittleren Kingschen Farbenindex für den Spektraltypus $B0$ dem absoluten Betrage nach um etwa 0.05^m zu verkleinern. Dies hat zur Folge, daß die mittlere Farbtemperatur der $B0$ Sterne etwa 20000° beträgt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Sahaschen Theorie (*51*).

Die von HERTZSPRUNG (*11*) für 734 Sterne heller als 5. Größe bestimmten Temperaturen lehnen sich an die ursprüngliche Wilsingsche Skala an. BOTTLINGER (*63*) hat seine lichtelektischen Farbenindizes von 459 Sternen auf das Kingsche System umgerechnet und empirisch eine funktionale Beziehung zwischen Farbenindex und Temperatur ab-

geleitet, welche einen Mittelwert aus den ursprünglichen Wilsingschen und Rosenbergschen, sowie aus den Sahaschen Temperaturen ergibt. Die Bottlingerschen Temperaturwerte stimmen mit den von mir abgeleiteten befriedigend überein.

Die Untersuchungen von Adams, Seares und Lindblad (*26*), sowie die eben genannten Arbeiten von Bottlinger und Hertzsprung zeigen eine starke Abhängigkeit des Farbenindex von der absoluten Helligkeit, das ist der Größe, welche der Stern für uns hat, wenn er in eine bestimmte Einheitsentfernung gerückt wird. Bei gleichem Charakter der Spektrallinien, d. h. bei gleichem Spektraltypus ist die Helligkeitsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der absolut lichtschwachen Sterne merklich verschieden von der der absolut hellen. In den Spektralklassen *G*, *K* und *M* sind die absolut schwachen Sterne weißer als die absolut hellen derselben Spektralklasse. Ob die absolute Helligkeit in Wirklichkeit die bestimmende unabhängige Variable ist, oder ob noch andere Faktoren, wie z. B. die Masse oder die Oberflächengravitation in Betracht kommen, darüber läßt sich vorläufig noch kein endgültiges Urteil fällen. Kurz vor dem Kriege hat A. Kohlschütter (*47*) bei Gelegenheit von quantitativen Bestimmungen des Spektraltypus einige Linien gefunden, deren Intensität bei gleichem allgemeinen Spektralcharakter von der absoluten Helligkeit abhängt. Auf diesen Zusammenhang ist dann von Adams und Kohlschütter (*27*) eine spektroskopische Bestimmung der absoluten Helligkeit gegründet worden. Da hiernach der Einfluß der Absorptionslinien im Spektrum für Sterne des gleichen Spektraltypus verschieden groß ist, je nachdem es sich um Riesen oder Zwerge handelt, so werden selbst bei gleicher Farbtemperatur die beiden Gattungen von Sternen etwas voneinander verschiedene Farbenindizes besitzen. Ob die Unterschiede in den photographischen oder sonstwie definierten Farbenindizes der Riesen- und Zwergsterne allein auf verschiedene Farbtemperaturen oder auch zum Teil auf einen verschieden starken Einfluß der Absorptionslinien zurückzuführen sind, bedarf noch der Aufklärung. Eine Trennung der Wirkung ungleicher Farbtemperatur und ungleich starken Absorptionsgebietes allein auf Grund der photographischen Farbenindizes ist nicht möglich; dazu braucht man entweder spektralphotometrische Messungen oder Farbenindizes, die sich auf absorptionsfreie Spektralbereiche beziehen. In der folgenden Tabelle sind die effektiven Temperaturen der Riesen- und Zwergsterne im ursprünglichen Wilsingschen System nach den Angaben von F. H. Seares (*30*) zusammengestellt:

	*F*5	*G*0	*G*5	*K*0	*K*5	M_a
Riesen	6080°	5300°	4610°	3860°	3270°	3080°
Zwerge	6080°	5770°	5500°	4880°	4120°	3330°.

§ 3. Die effektiven und die isophoten Wellenlängen.

Auf Grund der Definition für den Farbenindex als Differenz zwischen den Größenangaben zweier verschieden empfindender Apparate z. B. des menschlichen Auges und der photographischen Platte ist jener nichts anderes als eine besonders große Farbengleichung zwischen zwei photometrischen Systemen, die beide gleiches Skalenintervall besitzen. Merkwürdigerweise stimmen die Farbenindizes von KING (*39*), SCHWARZSCHILD (*1*) und PARKHURST (*25*) miteinander überein; dies besagt, daß das Intensitätsverhältnis des visuell und des photographisch wirksamen Lichtes in allen drei Farbenindexskalen das gleiche ist. Die effektiven Wellenlängen des visuellen bzw. photographischen Helligkeitssystems — das Auge und die photographische Platte als monochromatisch empfindend vorausgesetzt — können mehr oder minder stark voneinander abweichen; nur die Energiestufe, welche den Farbenindizes in der Energiekurve entspricht, muß nahezu gleich groß sein. Wenn auch die Strahlung der effektiven Wellenlänge sei es für die visuelle oder die photographische Helligkeit als äquivalent der Integralstrahlung angesehen wird, so ist doch zu bedenken, daß diese Ausdrucksweise sich nicht ganz mit dem wahren Sachverhalt deckt.

Unter der effektiven Wellenlänge versteht man diejenige Wellenlänge im Spektrum eines Sterns, die bei einer gewissen Bildstärke den stärksten Eindruck im Auge bzw. auf der photographischen Platte hervorruft. Will man die Integralstrahlung der visuellen bzw. der photographischen Helligkeit durch die monochromatische Strahlung einer bestimmten Wellenlänge ersetzen, so bietet sich von selbst der Begriff der isophoten Wellenlänge dar (*17*, *64*), welche Bezeichnungsweise ihren besonderen Charakter hervortreten läßt. Die isophote Wellenlänge der visuellen oder der photographischen Helligkeit ist nämlich durch diejenige Wellenlänge bestimmt, für welche die spektrale Helligkeit gleich der visuellen oder der photographischen ist. An und für sich lassen sich diese als Integralhelligkeiten nicht mit den spektralen Helligkeiten in direkte Beziehung bringen. Die visuelle Helligkeit eines Sterns unterscheidet sich von der spektralen in der Energiekurve um eine Konstante; diese kann dann allgemein dazu dienen, die spektralen Helligkeiten auf die Skala der visuellen Größen zu reduzieren, gleichviel von welcher Helligkeit und von welchem Spektraltypus der Stern ist. Da nach internationalem Übereinkommen der Nullpunkt der Zählung der photographischen Helligkeiten in der Weise festgelegt ist, daß die photographische Größe der Sterne vom Spektraltypus *A* o und von der scheinbaren Helligkeit $5{,}5^m$ bis $6{,}5^m$ gleich der visuellen Sterngröße ist, so wird zufolge dieser Regelung die Reduktionskonstante für den Übergang von der photographischen Helligkeit auf die zu der isophoten Wellenlänge gehörigen spektralen verschieden sein von der für das visu-

elle System geltenden. Diese Willkür läßt sich leicht durch die Einführung von sogenannten absoluten photographischen Farbenindizes vermeiden, das ist solchen Farbenindizes, welche direkt die Energiestufe zwischen den isophoten Wellenlängen der visuellen und der photographischen Helligkeit eines Sterns messen. Das System der visuellen und der photographischen Helligkeiten (nunmehr im absoluten Maß gezählt) bildet dann ein in sich geschlossenes, das nur die eine Willkür in sich birgt, daß visuelle und photographische Helligkeit als Integralhelligkeiten ihrer Größe nach nicht in strengem Sinn mit den zu den isophoten Wellenlängen gehörigen spektralen vergleichbar sind, sondern sich von diesen um eine für Sterne jeglichen Spektraltypus gültige Konstante unterscheiden. Die Reduktionskonstante für den Übergang von den gewöhnlichen Kingschen Farbenindizes zu den absoluten ist $-0{,}49^m$ für die beobachtete und -0.64^m für die Plancksche Energiekurve; der Unterschied -0.15^m rührt von der Senkung der Energiekurve im Ultraviolett her.

In der folgenden Tabelle sind für eine Reihe von Photometrien die mittleren isophoten Wellenlängen und die relativen Farbenindizes eines *B*o gegen einen M_a Stern bezogen auf das Harvardsystem zusammengestellt (*17*):

Photometrie	λ	$Bo-M_a$
		^{m}
Revised Harvard Photometry HA 50	526	$\pm$ 0,00
Potsdamer Generalkatalog Potsd. Publ. 17 . . .	581	+ 0,44
E. S. Kings photographische Helligkeiten H. A. 76	428	— 2,06
Göttinger Aktinometrie, Mitt. d. Gött. Stern. 14	429	— 2,04
Yerkes Actinometry, photovis. Größen, } ApJ 36	584	+ 0,46
photograph. „ }	426	— 2,18
Graff, photographische Helligkeiten mit Blaufilter AN 215 Nr. 5158	463	— 1,06

Die mittleren isophoten Wellenlängen des Potsdamer Generalkataloges und der Parkhurstschen photovisuellen Größen stimmen nahe miteinander überein; die Farbenauffassung ist bei beiden nahezu die gleiche. Die mittlere isophote Wellenlänge der Revised Harvard Photometry weicht erheblich von derjenigen der beiden erstgenannten Systeme ab. Die Skalen der Kingschen Helligkeiten, der Göttinger und der Yerkes Aktinometrie fallen praktisch miteinander zusammen. Die nicht ausgeglichenen Farbenindizes der Göttinger Aktinometrie geben eine etwas größere mittlere isophote Wellenlänge; die Farbenindizes der Sterne von spätem Spektraltypus sind bei Schwarzschild kleiner als bei King. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund in dem Umstand, daß

die Sterne der späten Spektraltypen bei KING nur hellere Sterne, also fast durchweg Giganten sind, während unter den Schwarzschildschen Sternen, deren scheinbare Helligkeiten bis unter 8.5^m gehen, ein gewisser Prozentsatz Zwergsterne vorkommen wird.

Die Beziehung zwischen der effektiven Wellenlänge und dem Spektraltypus ist für die visuelle Helligkeit durch die Arbeiten von COMSTOCK und LAU (*21*), für die photographische Helligkeit durch die Untersuchungen von BERGSTRAND, HERTZSPRUNG, LINDBLAD (*14*) u. a. bekannt geworden:

Effektive Wellenlängen

nach COMSTOCK und LAU

B	*A*	*FG*	*K*	*M*
565	565	570	575	579 $\mu\mu$

nach LINDBLAD

*B*o	*A*o	*F*o	*G*o	*K*o	*M*
412	418	422	428	433	443 $\mu\mu$

Der Gang der isophoten Wellenlänge der visuellen Harvard- und der Kingschen photographischen Helligkeit mit dem Spektraltypus wird durch die Zahlen der folgenden Tabelle 3 veranschaulicht (*64*); die Angaben unter beob. E. beziehen sich auf die beobachtete Energiekurve, die unter Pl. E, auf die Plancksche Energiekurve, die in dem Spektralbereich λ 451 bis 642 $\mu\mu$ sich möglichst eng an die erstere anschließt,. Wie schon in Teil I, § 2 erwähnt wurde, fordert die praktische Anwendung der Helligkeitsverzeichnisse ihre Reduktion auf ein gemeinsames fundamentales System. Natürlich kann irgend eines

Tabelle 3.

	Isophote Wellenlängen						Reduktion auf das fundamentale System	
	Beobachtung				Rechnung			
	HARVARD		KING		visuelle Helligk.	photogr. Helligkeit	visuelle Helligkeit	photogr. Helligkeit
	beob. E.	Pl. E.	beob. E.	Pl. E.	Pl. E.	Pl. E.	(HARVARD)	(KING)
							m	m
*B*o	525	525	415	402	539	414	+ 0,096	+ 0,098
*B*5		528		405	542	417	+ 0,084	+ 0,081
*A*o	530	530	424	407	545	419	+ 0,075	+ 0,060
*A*5		531		409	547	421	+ 0,061	+ 0,034
*F*o	532	532	430	410	548	422	+ 0,049	+ 0,018
*F*5		533		411	550	423	+ 0,036	± 0,000
*G*o	534	534	433	412	551	423	+ 0,018	— 0,021
*G*5		534		412	552	424	— 0,003	— 0,049
*K*o	535	535	435	413	553	425	— 0,028	— 0,078
*K*5		535		413	553	425	— 0,067	— 0,122
Ma	535	535	436	413	554	426	— 0,091	— 0,154

der bekannten diesem Zwecke dienen; um ganz unabhängig zu sein von dem Einfluß der Helligkeitsgleichung und des Purkinjephänomens, habe ich je ein System visueller und photographischer Helligkeiten, das durch Rechnung festgelegt ist, als grundlegendes System der Photometrie gewählt. Es wird angenommen, daß die Sterne nahezu wie schwarze Körper strahlen; das Transmissionsvermögen der Erdatmosphäre, die Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges und der photographischen Platte sind in bestimmter Weise vorgeschrieben. Die isophoten Wellenlängen der rechnerisch bestimmten visuellen und photographischen Helligkeit, bezogen auf die Plancksche Energiekurve, sind gleichfalls in der obigen Tabelle zusammengestellt. Die visuellen Helligkeiten der Revised Harvard Photometry, sowie die Kingschen photographischen Helligkeiten werden mit den Zahlen der letzten beiden Spalten auf die durch Rechnung festgelegten fundamentalen photometrischen Systeme reduziert.

§ 4. Die Messungsergebnisse über die Gesamtstrahlung der Sterne.

Die Messungen von W. W. Coblentz zeigten (*33*), daß die roten Sterne drei bis viermal soviel Wärme ausstrahlen wie die weißen Sterne derselben visuellen Größe. Dies bedeutet nun nicht, daß das Strahlungsvermögen der roten Sterne größer ist als dasjenige der weißen Sterne. Der scheinbare Widerspruch zum Stefanschen Gesetz ist bedingt durch die Empfindlichkeit des Auges und durch die Extinktion der Erdatmosphäre, wie man leicht durch Rechnung nachweisen kann. Es heißt den wirklichen Tatbestand auf den Kopf stellen, wenn man — wie einzelne Autoren es tun — annehmen wollte, daß die Sterne in der Weißglut nur ein Viertel der Strahlung in den Weltenraum abgeben, wie im Zustand der Rotglut, und ganz absurd ist die spekulative Vermutung, daß deshalb die Sterne im *B*-Stadium viermal so lange verbleiben als im *M*-Stadium.

Die bisherigen Messungen der Gesamtstrahlung der Sterne lassen noch keinen sicheren Schluß zu, ob sie sich durch die spektralphotometrisch bestimmten Temperaturen darstellen lassen oder nicht (*56*). Die Genauigkeit der bolometrischen und thermoelektrischen Messungen reicht nicht im entferntesten an die der visuellen, photographischen und photoelektrischen heran. Anscheinend ergeben sich aus den bolometrischen Messungen niedrigere Temperaturen als aus den spektralphotometrischen. Dies zeigt ein Vergleich der von Pettit und Nicholson (*35*) beobachteten Wärmeindizes mit den von mir berechneten (*64*):

	*B*o	*A*o	*F*o	*G*o	*K*o	*M*a
	m	*m*	*m*	*m*	*m*	*m*
Beobachtung	− 0,1	± 0,0	+ 0,3	+ 0.7	+ 1,2	+ 2,3
Rechnung	− 0,10	± 0,00	+ 0,16	+ 0,42	+ 0,88	+ 1,53

Hiernach sind die Farbtemperaturen auf Grund der bolometrischen Helligkeit für die späten Spektraltypen kleiner als die aus den spektralphotometrischen Messungen gewonnenen. Nach der Tabelle müßte die Temperatur der Sonne auf Grund ihres Spektraltypus und ihrer bolometrischen Helligkeit 5400° betragen. Die Solarkonstante gibt eine etwas höhere Temperatur nämlich 5740°. Dieser Unterschied ist nicht von Bedeutung, da die Wärmeindizes von PETTIT und NICHOLSON nur auf ^{m}0.1 genau angegeben sind, und da einem Fehler von dieser Größe eine Korrektion von 300° in der Temperatur der Sonne entspricht. Im allgemeinen wird man sagen können: Das Resultat, daß die Sterntemperaturen, abgeleitet aus den bolometrischen Messungen von PETTIT und NICHOLSON, kleiner sind als die spektralphotometrisch bestimmten, hat sein Analogon in dem andern Resultat, daß die Sonnentemperatur, abgeleitet aus der Solarkonstanten, kleiner ist, als wenn man sie aus der Energieverteilung im sichtbaren Teil des Spektrums erhält. Die Unstimmigkeit in den Temperaturskalen ist dann so zu erklären, daß die sichtbare Strahlung aus relativ tiefen und heißen Schichten der Sternphotosphäre, die ultrarote und ultraviolette hingegen aus relativ hohen und kühlen stammt. WILSING (*18*) findet eine befriedigende Darstellung der Coblentzschen Messungen durch das Plancksche Gesetz; doch ist hier zu beachten, daß WILSING die Temperaturen der Sterne von vornherein wesentlich niedriger angesetzt hat, als meiner Temperaturskala entspricht.

Wenn die Strahlungstemperatur eines Sterns bekannt ist, kann man aus seiner Helligkeit, sei es der visuellen, photographischen, bolometrischen oder sonstwie gearteten den Winkeldurchmesser des Sterns berechnen; von Sternen mit bekannter Parallaxe lassen sich die wahren Durchmesser und bei bekannter Masse auch die Dichten bestimmen. Derartige Untersuchungen sind schon öfter angestellt worden. HERTZSPRUNG (*11*) hat in der schon vielfach zitierten Arbeit die scheinbaren Durchmesser von 734 Sternen aus der visuellen Helligkeit mit den auf die ursprüngliche Wilsingsche Skala reduzierten Temperaturen berechnet. STETSON (*46*) hat die Strahlungsmessungen von COBLENTZ bearbeitet und aus der bolometrischen Helligkeit scheinbare Sterndurchmesser abgeleitet, welche mit den Hertzsprungschen befriedigend übereinstimmen. WILSING (*55*) hat in seinen kolorimetrischen Untersuchungen die wahren Durchmesser einer Reihe von Sternen bekannter Parallaxe gegeben; die Rechnungen sind für die visuelle und die photographische Helligkeit mit den gleichen Temperaturen durchgeführt, wogegen nach den Erörterungen des § 4 manches einzuwenden ist. Neuerdings hat BOTTLINGER (*63*) die wahren Durchmesser von 104 Sternen, deren Parallaxe genügend gesichert erschien, aus der visuellen Helligkeit mit den aus den lichtelektrischen Farbenindizes

abgeleiteten Temperaturen berechnet. Die Eintragung des Logarithmus des wahren Durchmessers als Funktion des zugehörigen $\frac{c}{T}$-Wertes in einem Diagramm läßt eine Hauptanhäufung von Punkten entsprechend einem von den heißesten zu den kühlsten Sternen abnehmenden Durchmesser auf dem Zwergast erkennen. Während die Abnahme des Logarithmus des Durchmessers auf dem Zwergast nahezu linear erfolgt, nimmt jener auf dem Riesenast, der etwa bei dem Spektraltypus $F5$ vom Zwergast abzweigt, mit abnehmender Temperatur immer stärker und zwar nahe parabolisch zu. Die Streuung der Einzelwerte ist nicht groß, wenn man berücksichtigt, daß die Parallaxen, hauptsächlich der Riesensterne, noch relativ unsicher bestimmt sind. Man wird also annehmen dürfen, daß im allgemeinen den Sternen auf dem Riesen- und Zwergast bestimmte typische Durchmesser zukommen. Immerhin wird mit einer gewissen Streuung der Einzelwerte zu rechnen sein, welche im wesentlichen von der Masse des Sterns abhängen wird. Es wird eine wichtige Aufgabe der astrophysikalischen Forschung der nächsten Zukunft sein, den Einfluß der Masse auf den Durchmesser bei Sternen des gleichen Spektraltypus aus der Theorie oder aus den Beobachtungen zu bestimmen, letzteres etwa in dem Sinne, daß man die Streuung in den Werten des Farbenindex oder in den Linienintensitäten bei Sternen des gleichen Spektraltypus und des gleichen Entwicklungszustandes (Riesen- oder Zwergstadium) als Masseneffekt deutet. Ein solcher Fortschritt würde für die Astronomie von unberechenbarer Tragweite sein, würden sich doch damit für eine große Zahl von Sternen bekannter Farbe die Parallaxen ergeben.

Literatur.

1. Abh. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Bd. 6, Nr. 6, 1910; Bd. 8, Nr. 4, 1912.
2. Abh. d. K. Leop. Karol. Deutsch. Akad. d. Naturforsch., Bd. 101, Nr. 2, 1914; Astronom. Nachr., Bd. 193, S. 356, 1912.
3. Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss., Math. physik. Klasse, Bd. 4, 1858.
4. Ann. of the Astrophys. Observ. of Smithsonian Inst., Bd. 1, S. 266, 1900.
5. Ann. of the Astrophys. Observ. of Smithsonian Inst., Bd. 1—4, 1900 bis 1922.
6. Ann. d. Physik, Bd. 9, S. 209, 1902.
7. Ann. d. Physik. Bd. 24, S. 25, 1907.
8. Ann. d. Physik, Bd. 33, S. 517, 1910.
9. Ann. d. Physik, Bd. 33, S. 928, 1910.
10. Ann. d. Phys., Bd. 39, S. 705, 1912.
11. Ann. d. Sternw. zu Leiden, Teil 14, Heft 1, 1922.
12. Astronom. Nachr., Bd. 128, S. 377, 1891.
13. Astronom. Nachr., Bd. 178, S. 57, 1908; Bd. 212, S. 100, 1920.
14. Astronom. Nachr., Bd. 182, S. 289, 1909; 177, 241, 1908; Publ. d. Astrophys. Observ. zu Potsdam, Bd. 22, Nr. 63, 1911; Arkiv f. Matemat., Astronom. och Fysik, Bd. 13, Nr. 26, 1918.
15. Astronom. Nachr., Bd. 204, S. 153, 1917.

16. Astronom. Nachr., Bd. 216, S. 331, 1922; Bd. 218, S. 145, 1923.
17. Astronom. Nachr., Bd. 218, S. 209; 219, 21, 353, 1923.
18. Astronom. Nachr., Bd. 220, S. 1, 1923.
19. Astr. Obs. Oxford, Bd. 2, 1885.
20. Astr. Obs. made at the Radcliffe Observ., Oxford, Bd. 15, S. 281, 1856.
21. Astrophys. Journ., Bd. 5, S. 26, 1897; Astronom. Nachr. Bd. 173, S. 81, 1906.
22. Astrophys. Journ., Bd. 13, S. 101, 1901; WIEDEMANNS Ann., Bd. 60, S. 401, 1897.
23. Astrophys. Journ., Bd. 32, S. 185, 1910; Bd. 33, S. 385, 1911; Proc. Roy. Soc., Bd. 58, S. 142, 1895; Bd. 59, S. 231, 1896.
24. Astrophys. Journ., Bd. 34, S. 261, 1911; Pubbl. della Specola Astronom. Vatic., Nr. 3, 1911.
25. Astrophys. Journ., Bd. 36, S. 169, 1912.
26. Astrophys. Journ., Bd. 39, S. 89, 1914; Publ. of the Astr. Soc. of the Pacific, Bd. 30, S. 99, 1918; Arkiv f. Matematik, Astronomie och Fysik, Bd. 13, Nr. 26, 1918.
27. Astrophys. Journ., Bd. 40, S. 385, 1914; 46, 313, 1917; 53, 13, 1921.
28. Astrophys. Journ., Bd. 41, S. 206, 1915; Bd. 56, S. 101, 1922.
29. Astrophys. Journ., Bd. 43, S. 253, 325, 1916; Bd. 58, S. 36, 1923.
30. Astrophys. Journ., Bd. 55, S. 198, 1922.
31. Bonner Beobachtungen 3—5, 2. Aufl., 1903.
32. Brit. Journ. of Photograph. 1907, S. 384.
33. Bull. of Bureau of Standards, Bd. 9, S. 30, 1911; 11, 131, 1914; 17, 725, 1921; Scientific Papers of the Bureau of Standards, Nr. 438, 1922, Nr. 460, 1922. Zusammenfassende Darstellung und Literaturverzeichnis Popular Astronomy, Bd. 21, S. 105, 1923.
34. Bull. of Bureau of Standards, Bd. 11, S. 636, 1914.
35. Carnegie Institution of Washington, Annual Report of the direktor of the Mount Wilson Observ. 1922, S. 238; Publ. of the Astr. Soc. of the Pacific, Bd. 34, S. 181, 1922.
36. Carnegie Institution of Washington, Annual Report of the direktor of the Mount Wilson Observatory 1922, S. 239.
37. Grundzüge einer allgem. Photometrie d. Himmels, Berlin 1861.
38. Harvards Ann., Bd. 14, 24, 34, 44, 45, 46, 50, 54, 74, 1884—1913.
39. Harvards Ann., Bd. 76, Nr. 6, 1916.
40. Journ. Soc. Chem. Industr., Bd. 9, Nr. 5, 1890; Photograph. Research., Mem. Bd. 1920, S. 76.
41. Monatsberichte d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissenschaft. zu Berlin 1880, S. 801.
42. Monthly Notices of the Royal Astr. Soc., Bd. 80, S. 771, 1920; Publ. of the Dominion Astrophys. Observ. Victoria, Bd. 2, Nr. 12, 1923.
43. Monthly Notices of the Royal Astr. Soc., Bd. 83, S. 174, 1923.
44. On the distribution of intensity in the continuous spectra of the sun and the fixed Stars and its relation to spectral type and luminosity, Upsala Universitets Arsskrift, 1920.
45. Physikal. Zeitschr., Bd. 13, S. 870, 1912; Publ. of Allegheny Observ. Bd. 3, S. 43, 1913.
46. Popular Astronomy, Bd. 31, S. 230, 1923.
47. Proc. of the Nat. Acad. of Sciences, Bd. 2, S. 143, 1916.
48. Proc. of the Nat. Acad. of Sciences, Bd. 9, S. 345, 1923.
49. Proc. of the Roy. Soc., Bd. 17, S. 309, 1868—69.
50. Proc. of the Roy. Soc., Bd. 18, S. 159, 1869—70.
51. Proc. of the Roy. Soc., Bd. 99, S. 135, 1921.

52. Publ. d. Astrophys. Observ. z. Potsdam, Bd. 9, 13, 14, 16, 17, 1894—1907.
53. Publ. d. Astrophys. Observ. zu Potsdam, Bd. 17, Nr. 52, 1906; Harvards Ann., Bd. 64, S. 125, 1912.
54. Publ. d. Astrophys. Observ. z. Potsdam, Bd. 19, Nr. 56, 1909; Bd. 24, Nr. 74, 1919.
55. Publ. d. Astrophys. Observ. zu Potsdam, Bd. 24, Nr. 76, 1920.
56. Publ. of the Astr. Soc. of the Pacific, Bd. 27, S. 110, 1915.
57. Publ. d. v. Kuffnerschen Sternwarte, Bd. 5 *C*, 1900.
58. Pubbl. della Specola Astronom. Vatic., Nr. 3, 1911; 7, 1914; 8, 1916; 9, 1917; Astronom. Nachr., Bd. 205, S. 49, 1918.
59. Pubbl. della Specola Astronom. Vatic., Nr. 8, 1916.
60. Sill. Journ., Bd. 48, S. 226.
61. Sirius, Bd. 53, S. 26, 1920.
62. Veröff. d. Sternw. Berlin-Babelsberg, Bd. 1, Heft 1, 1914; Bd. 2, Heft 3, 1918; Astronom. Nachr., Bd. 196, S. 357, 1913; Vierteljahrsschr. d. Astronom. Ges., Bd. 48, S. 210, 1913; Lick Observatory Bulletin Nr. 277, S. 186, 1916 u. Nr. 349, S. 99, 1923; Monthly Notices of the Royal Astr. Soc., Bd. 79. S. 343, 1919.
63. Veröff. d. Sternw. Berlin-Babelsberg, Bd. 3, Heft 4, 1923.
64. Veröff. d. Sternw. Berlin-Babelsberg, Bd. 5, Heft 1, 1924.
65. Vierteljahrsschr. d. Astronom. Ges., Bd. 56, S. 158, 1921.
66. Wiedemanns Ann., Bd. 18, S. 32, 1883.
67. Wiedemanns Ann., Bd. 19, S. 226, 384, 1883; Bd. 22, S. 598, 1884.
68. Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Bd. 18, S. 65, 1898.
69. Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Bd. 19, S. 97, 1899.
70. Zur Psychologie der Sinne, Bd. 2, S. 109, Prag 1825.

Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne.

Von **R. Hess**, München.

Mit 2 Abbildungen.

Einleitende Erläuterungen.

Bevor wir auf das obige Thema näher eingehen, erscheint es wohl notwendig, einige Begriffe und Definitionen klarzulegen. Zunächst einmal haben wir zu erklären, was unter „*Leuchtkraft*" und dem damit verwandten Begriff „*absolute Helligkeit*" oder „*absolute Größe*" zu verstehen ist. Leuchtkraft deckt sich vollkommen mit dem, was wir in der Physik als Lichtstärke einer Lichtquelle bezeichnen. Benennen wir die Leuchtkraft mit i, so ist die *scheinbare Helligkeit* h eines Sterns in der Entfernung r gegeben durch $h = \frac{i}{r^2}$. Wir müssen jetzt auch die Entfernungseinheit definieren. Leider ließ sich in der Astronomie darin noch keine Einheitlichkeit erzielen. Die gebräuchlichste Einheit ist das „*parsec*". Das Wort „parsec" ist eine Zusammenziehung der Worte „Parallaxe und Sekunde" und bedeutet diejenige Entfernung, welche ein Stern von der Parallaxe $\pi = 1''$ haben würde. Allgemein ist nun $r\,[\text{parsecs}] = \frac{1}{\pi''}$. Diese Einheit ist weniger gebräuchlich, wenn es sich um Helligkeiten handelt. Hier nimmt man als Entfernungseinheit meist die der Parallaxe $0''{,}1$ entsprechende Entfernung von 10 parsecs.

An Stelle von i und h führt man gewöhnlich zwei andere Größen M und m ein, die mit den ersteren zusammenhängen durch die Beziehungen:

$$M = -2{,}5 \log i$$
$$m = -2{,}5 \log h.$$

M und m werden absolute und scheinbare Größe bzw. genannt. Sie stellen eine geometrische Helligkeitsskala dar. Der Unterschied einer ganzen Größenklasse, d. h. also $\Delta M = 1$ oder $\Delta m = 1$ entspricht einem Verhältnis der Helligkeiten von $1 : 2{,}512$, wie man aus den beiden letzten Formeln leicht ableitet. Es würde zu weit führen, hier auf die Gründe der Einführung von m und M und auf die Festsetzung des Nullpunktes der Größenklassenskala einzugehen; ich verweise hier vielmehr auf das treffliche Lehrbuch von Müller (*21*). Es sei hier nur bemerkt, daß die Skala von m festgesetzt wird; die der absoluten Helligkeit oder Größe M ist dann bestimmt: M ist die scheinbare Größe, die

ein Stern annehmen würde, wenn man ihn in die der Parallaxe 0″,1 entsprechende (Einheit der) Entfernung versetzen könnte. Zwischen M, m und der Parallaxe π besteht also die wichtige Beziehung: $M = m + 5 + 5 \log \pi$. Man kann die absoluten Sterngrößen bestimmen entweder aus π und m oder direkt aus dem Spektrum. Näheres findet man in der sehr schönen Zusammenstellung von SCHNAUDER (*12*).

Bei der großen Anzahl von Sternen, deren absolute Helligkeiten bestimmt wurden, erscheint es als selbstverständlich, daß die Einzelwerte im allgemeinen kein Interesse für uns haben, sondern dafür die statistische Betrachtungsweise einsetzt. Wir bestimmen die Häufigkeit verschiedener Werte von M, stellen entweder graphisch oder analytisch die Häufigkeit als Funktion von M dar und erhalten auf diese Weise die sogenannte Luminositätskurve oder die Verteilungsfunktion $\Phi(M)$ der absoluten Helligkeiten M. Wir wollen uns noch etwas präziser ausdrücken und definieren: $\Phi(M)\,dM$ ist die Anzahl der Sterne, deren absolute Größen zwischen $M - \frac{1}{2}\,dM$ und $M + \frac{1}{2}\,dM$ liegen. Diese Definition läßt sich natürlich auch auf die Leuchtkraft übertragen, und wir sprechen daher auch von einer Verteilungsfunktion $\varphi(i)$ der Leuchtkräfte i. Natürlich sind die beiden Funktionen φ und Φ nicht voneinander unabhängig, sondern es besteht die Gleichung (*3*): $\Phi(M)\,dM = -\varphi(i)\,di$, durch die die eine Funktion bestimmt ist, sobald die andere als gegeben vorausgesetzt wird.

Abzählungen der Sterne nach Leuchtkraft oder absoluter Größe.

Wir wollen nun sehen, welche Wege beschritten wurden, um $\varphi(i)$ oder $\Phi(M)$ zu bestimmen. Am naheliegendsten ist es wohl, die Sterne von bekannter Leuchtkraft abzuzählen. Hier ist einmal die Arbeit von COMSTOCK (*2*) zu erwähnen aus dem Jahre 1907. Er berechnet i für 235 Sterne von bekannter Parallaxe π und teilt das Material in zwei Gruppen, wovon die erste die Sterne enthält, deren $\pi > 0''{,}10$ ist und die zweite die Sterne von kleinerer Parallaxe. Durch Abzählung zwischen verschiedenen Intervallen der Leuchtkraft erhält COMSTOCK Werte von $\varphi(i)\,di$ und hieraus ermittelt er den Verlauf von $\varphi(i)$ (numerisch). Durch Versuche findet er, daß sich die empirischen Werte genügend darstellen lassen durch die Funktion $\varphi(i) = \frac{100}{3\,i} \log \frac{1000}{i}$, wobei als Einheit von i die Leuchtkraft der Sonne figuriert, deren absolute Helligkeit in unserem Maßsystem $4^{M}{,}85$ ist.

Der Ansatz COMSTOCKS für $\varphi(i)$ erscheint etwas merkwürdig; aber er wird uns verständlicher, wenn wir die zwei Jahre später (1909) erschienene Arbeit von SEELIGER (*26*) betrachten. Er verfährt ähnlich wie COMSTOCK, berechnet aber nicht i, sondern M für Sterne von bekannter Parallaxe. Die Abzählungsresultate werden dargestellt durch die Formel $\Phi(M) = 9{,}33 + 4{,}14\,M - 0{,}031\,(M - 1{,}5)^2$. Danach wäre der

Höchstwert der absoluten Größe, also der Wert, für den $\Phi(M)$ zu Null wird, gleich $-2^{M},25$, wenn man das quadratische Glied vernachlässigt. Seeliger leitet dann für den allgemeinen Ansatz $\Phi(M) = a + bM$ das zugehörige $\varphi(i)$ ab und findet $\varphi(i) = \Gamma \cdot \frac{H}{i} \log \frac{H}{i}$, wo Γ eine Konstante und H die größte vorkommende Leuchtkraft ist. Dies ist aber die Form des Comstockschen Verteilungsgesetzes. Comstocks Ansatz für die Verteilungsfunktion der Leuchtkräfte entspricht also einem linearen Ansatz der Verteilungsfunktion der absoluten Helligkeiten.

Kapteyns Methode.

Die im letzten Abschnitt behandelte Art der Berechnung der Verteilungsfunktion hat manche Nachteile: Das zur Verfügung stehende Parallaxenmaterial ist meist ein ziemlich ausgewähltes; denn Sterne von großer scheinbarer Helligkeit oder großer Eigenbewegung werden vielfach bevorzugt. Man kann daher nicht erwarten, daß die Resultate für $\varphi(M)$ oder $\varphi(i)$ einwandfrei werden. Dazu kommt noch die Unsicherheit, mit der die Mehrzahl der trigonometrischen Parallaxen behaftet sind, ist es doch keine Seltenheit, daß dieselben negativ ausfallen und dadurch erwächst sofort eine neue Schwierigkeit: Wir müssen diese Parallaxen streichen, denn eine Berechnung der Leuchtkraft ist hier unmöglich und wir erhalten nun ein in noch höherem Maße ausgesuchtes Material.

Kein Wunder, daß es nicht an Versuchen fehlt, auf ganz anderen Wegen zum Ziel zu gelangen. Da nimmt zunächst die geschickt ausgedachte Methode Kapteyns (*13*) unser Interesse in Anspruch. Sein Gedanke ist dieser: Wir können wohl die Sterne an der Sphäre ohne Schwierigkeiten abzählen, nicht dagegen im Raum. Er stellt eine Tabelle auf, die mit dem doppelten Argument m, μ (m = scheinbare Größe, μ = Eigenbewegung) die Anzahlen $N_{m,\mu}$ der Sterne von der Eigenschaft (m, μ) gibt. Für jede in der Tabelle vorkommende Kombination m, μ berechnet Kapteyn die mittlere Parallaxe nach der Formel $\overline{\pi}_{m,\mu} = \varepsilon^{m-5,5} \sqrt[p]{A\,\mu}$, wo ε, p und A Konstante sind, deren numerische Werte Kapteyn ebenfalls bestimmt hat. Natürlich ist $\overline{\pi}$ nur ein *Mittelwert* für die N-Sterne. Die wahren Parallaxen π werden sich aber mehr oder weniger von diesem unterscheiden; ihr wahrscheinlichster Wert möge mit π_0 bezeichnet werden. Kapteyn stellt nun die Hypothese auf, daß die Größen $z = \log \frac{\pi}{\pi_0}$ sich wie zufällige Fehler verhalten, also nach dem Gaußschen Fehlergesetz verteilt sind. Den wahrscheinlichen Wert ϱ von z bestimmt Kapteyn zu $\varrho = 0{,}19 \pm 0{,}02$ und leitet die Beziehung ab: $\pi_0 = \overline{\pi} \cdot e^{-5{,}827\,\varrho^2}$, also $\pi_0 = 0{,}810\,\overline{\pi}$. Somit ist alles gegeben, um die $N_{m,\mu}$ Sterne auf verschiedene Parallaxen nach den Ge-

setzen der Wahrscheinlichkeit zu verteilen. Jetzt interessiert uns aber die Eigenbewegung nicht mehr, sie diente uns nur zur Bestimmung der mittleren Parallaxen. Wir werfen also die verschiedenen Eigenbewegungen zusammen und erhalten eine Tabelle mit doppeltem Argument m, π für die Anzahlen $N_{m,\pi}$. Es fragt sich nun, wie man am besten die letztere Tafel anlegt. KAPTEYN macht dies auf folgende Weise: Die Grenzen von π, zwischen denen die Anzahlen $N_{m,\pi}$ gegeben werden, definieren eine Anzahl konzentrischer Kugelschalen um die Sonne. Die Grenzen von π werden nun so gewählt, daß ein Stern, der von einer Kugelfläche zur benachbarten gebracht wird, in seiner scheinbaren Größe um eine Größenklasse schwächer wird. Hierzu müssen die aufeinanderfolgenden Werte von π im festen Verhältnis $\sqrt{2{,}512}$ stehen; denn nun wird die scheinbare Helligkeit 2,512mal kleiner, wenn der Stern von einer Kugelschale zur nächstferneren gebracht wird. Wir wissen aber von vorhin, daß die Division der scheinbaren Helligkeit durch 2,512 einer Abnahme der scheinbaren Größe um $1^{M}_{,}0$ entspricht. Das horizontale Argument M schreitet immer um eine ganze Größenklasse vorwärts. Man wird sich jetzt leicht überlegen, daß die in der Tabelle enthaltenen Anzahlen $N_{m,\pi}$, welche in einer Diagonale liegen, immer gleichen absoluten Größen M zugehören. Es ist also nur noch Schreibarbeit, aus der Tafel der $N_{m,\pi}$ eine solche der $N_{M,\pi}$ herzustellen. Die Zahlen $N_{m,\pi}$ werden noch durch das jeweilige Volumen der betreffenden Kugelschale dividiert (Anzahlen pro Volumeinheit) und jetzt läßt sich Verteilungsfunktion der absoluten Helligkeiten durch Betrachtung der horizontalen Reihen, die Dichte der Sterne (d. h. die Anzahl der Sterne pro Volumeinheit) in ihrer Abhängigkeit von der Parallaxe oder Entfernung (Dichteverlauf) aus der Tafel ablesen. Nachdem KAPTEYN die Dichte in den einzelnen Kugelschalen gefunden hatte, wurden die Anzahlen in jeder Zone durch die jeweilige Dichte dividiert (Reduktion auf die Dichteeinheit). Nun müßten die Anzahlen in einer Vertikalreihe übereinstimmen, was auch in hinreichendem Maße der Fall war. Das Mittel aus den Werten einer Vertikalreihe wurde als endgültiger Wert von $\Phi(M)$ akzeptiert. KAPTEYN hat die gefundenen numerischen Werte dargestellt durch die Formel (*1*):

$$\log \Phi(M) = 8{,}82 + 0{,}4\,M - 0{,}027\,(M-2)^2.$$

Eine spätere Anwendung der KAPTEYNschen Methode geschah durch KAPTEYN und VAN RHIJN (*19*) im Jahre 1920. Sie fanden:

$$\log \Phi(M) = -2{,}394 + 0{,}1858\,(M-5) - 0{,}03450\,(M-5)^2$$

oder:

$$\Phi(M) = 0{,}0451 \cdot \frac{0{,}2818}{\sqrt{\pi}}\, e^{-0{,}2818^2\,(M-7{,}693)^2}.$$

Danach ist also die Luminositätskurve eine GAUSSsche Fehlerkurve, deren Maximum bei $M_0 = 7^{M}_{,}7$ liegt. Die absolute Helligkeit 7,7 wäre

also sowohl Helligkeit größter Häufigkeit, wie auch mittlere Helligkeit der Sterne überhaupt. Unsere Sonne ist mit $M = 4^{M}_{,}85$ demnach heller leuchtend als der Durchschnitt der Sterne.

Wenn auch die Kapteynsche Methode den Anschein einer empirischen Methode hat, so dürfen wir trotzdem nicht vergessen, daß ihr einige Hypothesen zugrunde liegen:

1. Die Verteilungsfunktion $\Phi(M)$ ist unabhängig von der Entfernung.
2. Es findet keine Absorption des Lichtes im Weltraum statt.
3. Die Größen $z = \log \frac{\pi}{\pi_0}$ sind wie zufällige Fehler verteilt.

Die ersten beiden Hypothesen sind wohl plausibel; dagegen scheint es zweifelhaft, ob die Annahme 3 genügend gesichert ist, obwohl sie durch Schwarzschilds Untersuchungen gestützt wird. Ferner kann man die für die Methode notwendigen mittleren Parallaxen noch nicht als einwandfrei bestimmt ansehen. Indessen spricht für die Brauchbarkeit der Methode die Übereinstimmung der Ergebnisse, welche Schouten (*25*) und Kapteyn (*13*) bei Anwendung der Kapteynschen Methode erhielten. Auch die neuerdings von Kapteyn und van Rhijn gefundene, obenerwähnte Kurve $\Phi(M)$ [1]) weicht nicht stark ab von den beiden anderen Ergebnissen.

Schouten hat auch nach 5 Zonen galaktischer Breite getrennt und stellte fest, daß eine merkliche Abhängigkeit der Luminositätskurve von der galaktischen Breite nicht besteht.

Die v. Seeligerschen Untersuchungen.

Einen ganz anderen Weg wie Kapteyn beschreitet Seeliger in seinen Untersuchungen über die räumliche Verteilung der Sterne, welche den Grund gelegt haben zu einem neuen Zweige der Astronomie, der *Stellarstatistik*. Seeliger sucht auf *theoretischem Wege* zum Ziel zu gelangen, ohne dabei sich auf vage Hypothesen zu stützen. Durch den letzteren Umstand behalten wir stets das Gefühl, uns auf gesichertem Boden zu bewegen. Was Seeliger der Beobachtung entlehnt, sind hauptsächlich die Anzahlen $A(m)$ der Sterne von den hellsten bis zur Größe m. Sein Verdienst ist es, diese Anzahlen aus der Bonner Durchmusterung und nach Schönfelds Durchmusterung aufs sorgfältigste abgeleitet und vons ystematischen Fehlern befreit zu haben(*27*). Die $A(m)$ treten denn auch in den Seeligerschen Fundamentalgleichungen auf, die wir teilweise und in vereinfachter Form bringen wollen.

Es sei $\varphi(i)$ die Verteilungsfunktion der Leuchtkräfte i, welche zwischen $i = 0$ und einem Höchstwerte $i = H$ variieren mögen, $\psi(r)$ eine Funktion, welche die Absorption des Lichtes im interstellaren

[1]) H. Kienle hat jedoch in Astron. Nachr. Nr. 5216 nachgewiesen, daß nahe der Sonne ein Überschuß an schwachen Sternen gegenüber dieser Verteilung vorhanden ist.

Raume darstellt, und zwar in der Weise, daß die scheinbare Helligkeit gegeben ist durch $h = \frac{i\,\psi(r)}{r^2}$. Ferner sei $D(r)$ die Dichte, d. h. die Anzahl der Sterne pro Volumeinheit, in der Entfernung r und r_1 die Entfernung, in der die Grenze des Sternsystems liegt. Es sei noch bemerkt, daß $\varphi(i)$ in den folgenden Formeln nicht die absolute, sondern die prozentuale Sternanzahl geben soll, d. h. daß $\int_0^H \varphi(i)\,di = 1$ sein soll. h_m ist die zur Größe m gehörige scheinbare Helligkeit.

Wir setzen noch: $\frac{r^2}{\psi(r)} = \varrho^2$ und $r = f(\varrho)$ und führen eine neue Funktion ein durch die Beziehung: $\mathcal{A}(\varrho) = D[f(\varrho)] \cdot \left(\frac{f(\varrho)}{\varrho}\right)^2 \frac{df(\varrho)}{d\varrho}$ Die scheinbare Größe der absolut hellsten Sterne an der Grenze des Systems nennen wir n, also: $h_n = \frac{H\,\psi(r_1)}{r_1^2}$. Es besteht dann nach SEELIGER das Gleichungspaar:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\quad A(m) = \int_0^{\sqrt{\frac{H}{h_m}}} \mathcal{A}(\varrho)\,\varrho^2 d\varrho \int_{h_m\varrho^2}^{H} \varphi(i)\,di \qquad \text{für } m < n \\ &\text{b)}\quad \cdots\cdots \int_0^{\sqrt{\frac{H}{h_n}}} \cdots\cdots\cdots\cdots \qquad m > n \end{aligned}\right\}$$

Es würde zu weit führen, die folgenden Entwicklungen in extenso zu geben. Es soll daher der weitere Gedankengang SEELIGERS (*28*) nur in kurzen Zügen auseinandergesetzt werden:

Wir haben in a) und b) zwei Integralgleichungen für zwei unbekannte Funktionen $\mathcal{A}(\varrho)$ und $\varphi(i)$, während die Funktion $A(m)$ aus der Beobachtung direkt hergeleitet werden kann. SEELIGER gelingt es, die empirischen Werte $A(m)$ recht gut darzustellen in der Form $A(m) = \Gamma h_m^{\frac{\lambda-3}{2}}$ oder $\log A(m) = a + bm = 4{,}394 + 0{,}514\,(m - 7{,}5)$. Dies gilt jedoch nur für kleine m (bis etwa 9 oder 10^M) (für $m < n$). Man kann nun mit Hilfe der Gleichung (a) nachweisen, daß $\mathcal{A}(\varrho) = \gamma\varrho^{-\lambda}$ ist, ganz unabhängig von der Beschaffenheit der Funktion $\varphi(i)$, die nur als von r unabhängig vorausgesetzt wurde, falls die $A(m)$ diese spezielle Form aufweisen. Da nun $\mathcal{A}(\varrho)$ bekannt ist, so läßt sich aus (b) $\varphi(i)$ berechnen. Setzt man in (b) $\log A(m) = a_1 + b_1(m-n) + c_1(m-n)^2$, so wird:

$$\varphi(i) = 2\,\Gamma e^{-\frac{5-\lambda}{2\varepsilon}\log\frac{i}{H} + \frac{25}{4}c_1\left(\log\frac{i}{H}\right)^2} \cdot \left\{1 - \frac{5}{2}b_1\log\frac{i}{H} + \frac{25}{2}c_1\left[\log\left(\frac{i}{H}\right)\right]_k^2\right\},$$

wo $\varepsilon = 0{,}43429$.

Seeliger findet:

$\log A(m) = 4{,}394 + 0{,}514\,(m - 7{,}5) - 0{,}0240\,(m - 10{,}5)^2$ für $m > n = 10^{M}{,}5$

und

$$\Phi(i) = 2\,\Gamma e^{+\,5{,}261\,x - 0{,}345\,x^2}\{1 + 2{,}959\,x - 0{,}691\,x^2\},$$

wenn man zur Abkürzung $\log \frac{i}{H} = -x$ setzt. Auch H läßt sich bestimmen, worauf wir nicht näher eingehen wollen. Die zu H gehörige absolute Helligkeit ist $-3^{M}{,}12$. Aus späteren Rechnungen ergab sie sich fast ebenso zu $-2^{M}{,}8$.

An dieser Stelle möchte ich noch eine demnächst erscheinende Arbeit von Sametinger erwähnen, der aus den Sternanzahlen van Rhijns für $m > 10$ die Verteilung der photographischen absoluten Sterngrößen ableitet und findet:

$$\varphi(i) = \Gamma e^{-\,2{,}279\,ln\frac{i}{H} - 0{,}0428\left(ln\frac{i}{H}\right)^2}; \quad H = -3^{M}{,}0.$$

Seeliger stellt $\varphi(i)$ noch auf eine zweite Art dar, die von der ersten ganz unabhängig ist: Ähnlich wie für die $A(m)$, so läßt sich auch für die mittleren Parallaxen π_m der Sterne von der scheinbaren Größe m ein Integralgleichungspaar aufstellen. Seeliger sucht nun hierdurch die Kapteynschen mittleren Parallaxen zwischen $m = 0^{M}{,}5$ und $10^{M}{,}0$ darzustellen, wobei er für $\mathcal{A}(\varrho)$ die Form wählt: $\mathcal{A}(\varrho) = \varrho^{-\lambda} - \alpha\varrho^{-\lambda_1}$. Er erhält: $\varphi(i) = e^{+\,5{,}385\,x - 0{,}230\,x^2}$, wo x wieder gleich $-\log\frac{i}{H}$ ist. Die H entsprechende absolute Größe ist $-2^{M}{,}8$; also: $\varphi(i) = e^{-1{,}9934\,ln\,i - 0{,}0434\,(ln\,i)^2}$, wenn die Einheit der Leuchtkraft i gegeben ist durch einen Stern von der absoluten Größe $+1^{M}{,}5$.

Der Verlauf der beiden von Seeliger abgeleiteten $\varphi(i)$ ist in einem weiten Bezirk sehr ähnlich, was für die Methode spricht.

In einer späteren Arbeit (*29*) läßt Seeliger die Voraussetzungen, daß es eine größte Leuchtkraft H und eine endliche Grenze r_1 des Sternsystems gibt, fallen, d. h. er setzt $H = \infty$ und $r_1 = \infty$. Das Ergebnis für die Verteilungsfunktion der Leuchtkraft ist:

$$\varphi(i) = \gamma_1 e^{-\,2{,}1162\,ln\,i - 0{,}06671\,(ln\,i)^2}.$$

Die Funktion $\varphi(i)$ erleidet in ihrem Verlauf keine wesentlichen Änderungen, wenn man r_1 statt ∞ beliebige andere (endliche) Werte beilegt. Indessen sind wohl die beiden anderen Bestimmungsarten des $\varphi(i)$ der letzten vorzuziehen.

Die Schwarzschildsche Methode (*4*, *5*, *6*).

Sie schließt sich an die Seeligerschen Grundformeln an. Aber Schwarzschild benutzt nicht die Anzahlen $A(m)$ der Sterne von den hellsten bis zu denen von der scheinbaren Größe m, sondern er operiert mit der Anzahl $N(m)$ der Sterne von der Größe m. Das Sternsystem

nimmt er als unendlich ausgedehnt an (was SEELIGER für unstatthaft hält). Seine Fundamentalgleichungen lauten (*4*):

$$\left.\begin{aligned} N_h &= 4\pi \int_0^\infty D(r)\,\varphi(hr^2)\,r^4\,dr \\ N_h \pi_h &= 4\pi \int_0^\infty D(r)\,\varphi(hr^2)\,r^3\,dr \end{aligned}\right\}.$$

Es bedeutet in diesen Gleichungen $N_h\,dh$ die Anzahl der Sterne zwischen den scheinbaren Helligkeiten h und $h + dh$, und π_h ihre mittlere Parallaxe. Sind N_h und π_h gegeben, so ist die Aufgabe, aus den beiden Integralgleichungen $D(r)$ und $\varphi(i)$ zu bestimmen.

SCHWARZSCHILD sieht von einer Absorption im Weltraume ab, setzt $\varphi(i)$ als unabhängig von der Entfernung voraus und macht die beiden Ansätze (*5*):

$$D(r) = 10^{\alpha_0 - \alpha_1 \varrho - \alpha_2 \varrho^2}; \qquad (\varrho = -5{,}0 \log r)$$
$$\varphi(i) = 10^{\beta_0 - \beta_1 M - \beta_2 M^2}; \qquad (M = -2{,}5 \log i).$$

$\varphi(i)$ ist auch hier der *Prozentsatz* der Sterne, deren Leuchtkraft zwischen i und $i + di$ liegt.

Diese Ansätze schweben nicht gänzlich in der Luft; denn KAPTEYN hat für $\varphi(i)$ diese Form gefunden und SCHWARZSCHILD gelangte in Astron. Nachr. 4422 zur obigen Form für $D(r)$.

Aus den Beobachtungen leitete SCHWARZSCHILD ab:

$$\log N_m = 0{,}596 + 0{,}5612\,m - 0{,}055\,m^2$$
$$\log \pi_m = -1{,}108 - 0{,}125\,m.$$

Hieraus bestimmte er $D(r)$ und $\varphi(i)$. Er fand:

$$\log \varphi(i) = -6{,}931 + 0{,}884\,M - 0{,}0147\,M^2.$$

Es ergab sich ferner noch, daß das geometrische Mittel $\underline{\pi}_{m,\mu}$ und das arithmetrische Mittel $\overline{\pi}_{m,\mu}$ zusammenhängen durch die Beziehung: $\underline{\pi}_{m,\mu} = 0{,}75\,\overline{\pi}_{m,\mu}$, während KAPTEYN 0,81 statt 0,75 erhielt. Des weiteren kam SCHWARZSCHILD zu dem Ergebnis, daß die Werte $\log \frac{\pi}{\pi_0}$, wo $\pi = \pi_0$ die wahrscheinliche Parallaxe bedeutet, nach einer Gaußschen Fehlerkurve verteilt sind, die dem wahrscheinlichen Fehler 0,22 entspricht, während KAPTEYN dafür $0{,}19 \pm 0{,}02$ erhalten hatte. Diese Ergebnisse SCHWARZSCHILDS können immerhin als ein Argument für die Richtigkeit der KAPTEYNschen Methode betrachtet werden, wenn sie auch nicht in ihrer diesbezüglichen Bedeutung überschätzt werden dürfen. Denn wir müssen uns vor Augen halten, daß KAPTEYN unter der fraglichen Hypothese die Funktion $\Phi(M)$ ableitete und SCHWARZSCHILD, zwar bei Änderung der Konstanten, aber Beibehaltung der Form, aus $\Phi(M)$ wieder auf die Richtigkeit dieser Hypothese schließt.

Die SCHWARZSCHILDsche Methode ist auch von SCHOUTEN angewandt worden, sowohl auf den ganzen Himmel, wie auch auf 5 galaktische Zonen. Seine Resultate für die einzelnen Zonen und für den ganzen

Himmel weichen unter sich und von Schwarzschilds Ergebnis beträchtlich ab. Für den ganzen Himmel findet Schouten:

$$\varphi(i)di = dM \cdot \text{konst.} \cdot e^{-\frac{1}{2}(M-16{,}5)^2/3{,}83^2};$$

d. h. die absolute Größe M ist um den Mittelwert $16^{M}_{,}5$ mit einem mittleren Fehler von $3^{M}_{,}8$ nach dem Gaußschen Fehlergesetz verteilt.

Weitere Untersuchungen über die Luminositätskurve.

Interessant ist eine Arbeit von Halm (*15*). Er macht zwei Voraussetzungen. Die erste nimmt eine Absorption an, welche gegeben ist durch $M = m - 5\log r - ar$, wo a eine Konstante ist. Die zweite Annahme besteht darin, daß die Dichte konstant $= v_0$ gesetzt wird. Die Anzahl der Sterne von der scheinbaren Größe m in einer Kugelschale von der Dicke dr ist dann:

$$N_m dm\, dr = 4\pi v_0 r^2 dr\, \Phi(m - 5\log r - ar)\, dm.$$

Für die Verteilungsfunktion macht Halm den Ansatz

$$\Phi(M) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2(M-M_0)^2}$$

(Gaußsche Fehlerkurve). Er sucht die Abzählungen der Sterne möglichst gut darzustellen und bestimmt danach: $a = 0{,}00305$, $h = 0{,}249$, $M_0 = 3^{M}_{,}95$. Dabei ist die Einheit von $r = 1$ parsec. Auch M_0 bezieht sich auf diese Entfernungseinheit. In unserem Maßsystem ist $M_0 = 8^{M}_{,}95$.

In einer späteren Arbeit (*16*) stellt Halm zwei Annahmen gegenüber:

Dichte $= 10^{a_0 + 5a_1 \log r - 25a_2 (\log r)^2}$	Dichte = konst.
$\Phi = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2(M-M_0)^2}$	$\Phi = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2(M-a\varrho-M_0)^2}$
$M = m - 5\log r$	$M = m - 5\log\varrho$; $\quad a = 0{,}00206$
	$h = 0{,}315$
	$M_0 = 1{,}7$ (= 6,7 in unserem Maßsystem).

Durch die zweite Annahme werden die Beobachtungsdaten weit besser dargestellt als durch die erste. Die Annahme einer konstanten Dichte führt zu wichtigen Konsequenzen bezüglich $\Phi(M)$: Wo eine scheinbare Sternanhäufung auftritt (Milchstraße, Sternhaufen usw.), kann dies nur auf eine Abweichung des Luminositätsgesetzes von der normalen Form zurückzuführen sein. Wir werden im folgenden Abschnitt noch darauf zurückkommen.

Die Verteilung der Leuchtkräfte in Sternhaufen und Sternwolken.

Bis jetzt haben wir unsere Statistik der Leuchtkräfte stets auf die Gesamtheit der Sterne bezogen, also die mittleren Verhältnisse im Sternsystem betrachtet. Wir erwähnten nur gelegentlich Schoutens Versuch, das $\Phi(M)$ für verschiedene galaktische Zonen zu bestimmen,

der aber keine ausgesprochenen Unterschiede zutage förderte. Wir nehmen aber in diesem Abschnitte einen anderen Standpunkt ein, indem wir gewisse Sterngruppen ins Auge fassen.

Halm (*16*) benutzt Sternabzählungen im Kugelsternhaufen Messier 13, welche für verschiedene konzentrische Ringe um den Mittelpunkt des Sternhaufens ausgeführt wurden. Er findet, daß die Abzählungsresultate der Annahme einer einheitlichen Verteilungsfunktion $\varphi(i)$ und einer vom Abstand von der Mitte abhängigen Dichtefunktion widersprechen. Dagegen gelingt es ihm bei Annahme einer konstanten Dichte, die Beobachtungsdaten darzustellen durch ein Verteilungsgesetz, wonach die absoluten Helligkeiten nach dem Gaußschen Fehlergesetz (Maß der Präzision $h = 0{,}397$) um eine mittlere absolute Größe $\overline{M}_x$ herum gestreut sind, die vom Abstand vom Mittelpunkt des Haufens abhängt. Halm bestimmt die $\overline{M}_x$ für die einzelnen Ringe; in der Mitte findet er $3^{M}_{,}3$, am Rand $8^{M}_{,}0$ (auf die Parallaxe $0''_{,}1$ als Entfernungseinheit bezogen), wenn er nach Shapley die Entfernung des Sternhaufens zu 11 100 parsecs annimmt.

Mit der Häufigkeitsfunktion des Kugelsternhaufens M 13 befaßt sich auch Kopff (*8*). Er untersucht nur die äußeren Teile des Haufens und findet, daß die Verteilung der Sterne im allgemeinen nahe dem Kapteynschen Luminositätsgesetz entspricht. Nur für schwächere Helligkeiten hält er eine größere Abweichung von der Kapteynschen Verteilung für wahrscheinlich.

Auch Trumpler (*23*) findet, daß die Luminositätsgesetze der Sternhaufen mit dem Kapteyns für das Sternsystem nicht im Einklang stehen. In den Plejaden, Präsepe und h-Persei, alle drei offene Sternhaufen, sind die hellen Sterne mehr gegen die Mitte zu konzentriert als die schwächeren Sterne, eine Erscheinung, die daran erinnert, daß auch Halm im Innern von M 13 eine größere mittlere Helligkeit fand, als am Rande. Das Luminositätsgesetz hängt von der Entfernung vom Mittelpunkt des Haufens ab und zeigt Abweichungen von der Kapteynschen Verteilung. Insbesondere ist dies bei h-Persei der Fall, wo die Leuchtkräfte stärker gestreut zu sein scheinen als in unserem Sternsystem.

Pannekoek (*11*) kommt beim Kugelsternhaufen M 3 ebenfalls zu dem Ergebnis, daß die helleren Sterne mehr gegen die Mitte konzentriert sind als die schwächeren. Er untersucht auch die offenen Sternhaufen M 11, M 37 und M 35. Die absoluten Größen scheinen hier weniger gestreut zu sein als es das Kapteynsche Luminositätsgesetz verlangt. Besonders bei M 37 und 11 ist dies sehr stark der Fall, während M 35 eine Mittelstellung einnimmt und sich in seinem Charakter einer kleinen galaktischen Wolke nähert.

Auch den galaktischen Wolken hat sich die Untersuchung zugewandt. Z. B. beschäftigt sich Pannekoek (*11*) damit. Für die kleine Magellan-

sche Wolke findet er die gleiche Streuung der absoluten Größen, die unser Sternsystem aufweist; nur sind die absoluten Helligkeiten durchschnittlich viel größer. Doch ist dieses Resultat noch recht unsicher, da das vorliegende Material zu spärlich ist. Für die galaktische Wolke in Scutum ergibt sich eine etwas kleinere Streuung als der Kapteynschen Kurve entspricht. Dagegen zeigen die galaktischen Wolken in Cygnus und Aquila eine extrem geringe Streuung; eine genauere Ableitung des Luminositätsgesetzes war jedoch nicht möglich. Doch hat schon zuvor Kopff (*7*) nachgewiesen, daß die Häufigkeitsfunktion der hellen Cygnuswolke eine andere sein muß als für die Umgebung der Sonne. Sie ist auch durch die verschiedenen Seeligerschen Verteilungsfunktionen nicht darstellbar. $\Phi(M)$ steigt rasch an von $12^{M},0$ bis $15^{M},0$ (scheinbare Größe, die sich von der absoluten nur um eine Konstante unterscheidet, da wir die Entfernungen innerhalb der Wolke praktisch als gleich annehmen dürfen). Darauf folgt ein ebenso rascher Abfall.

Die Leuchtkraft der Sterne von bestimmter scheinbarer Größe.

Wir gruppieren nun die Sterne nach ihren scheinbaren Größen und betrachten die Verteilung der absoluten Helligkeiten M in den einzelnen Gruppen.

Schwarzschild (*5*) findet, daß die absoluten Größen M der Sterne von der scheinbaren Größe m um einen Mittelwert $\overline{M}_m = -2{,}7 + 0{,}374\,m$ nach dem Gaußschen Fehlergesetz verteilt sind, entsprechend einem mittleren Fehler von $3^{M},03$. Die dem bloßen Auge sichtbaren Sterne wären hiernach absolut genommen durchschnittlich um 5—6 Größenklassen heller als die Sonne.

Schouten (*7*) stellt für $\overline{M}_m$ die Formel auf

$$\overline{M} = m + 5 + 5 \log \pi_m - \frac{2\eta^2}{2 \text{ mod.}},$$

wo π_m die mittlere Parallaxe der Sterne von der Größe m und $\eta = 0{,}504$ der mittlere Fehler ist, dem die Fehlerkurve $\log \frac{\pi}{\pi_0}$ angehört. Die sich hieraus ergebenden $\overline{M}$ gibt Schouten für $m = 3$ bis $m = 12$ in einer Tabelle. Die Werte $\overline{M}$ gehen in derselben von $-0^{M},87$ bis $+1^{M},74$.

Eine Tabelle der $\overline{M}$ leitet auch Halm (*15*) aus seiner Theorie ab. Die Tafelwerte stellt er dar durch die Formel $\overline{M} = -2{,}17 + 0{,}40\,m$.

Ausführlich befaßt sich Seares (*10*) mit der Verteilung der absoluten Helligkeiten der Sterne von gegebener scheinbarer Größe. Aus dem Luminositätsgesetz und Dichtegesetz von Kapteyn und van Rhijn leitet er die scheinbare Luminositätsfunktion ab, welche die Verteilung der absoluten Größen ausdrückt für alle Sterne, welche heller als die scheinbare Größe m sind. Zum Vergleich seiner Resultate mit den Beobachtungstatsachen zählt er spektroskopische und andere Parallaxen

ab. Die Abweichungen zwischen beobachteter und theoretischer Verteilung liegen innerhalb der durch die Unsicherheit der Beobachtungen bedingten Grenzen. Für $\overline{M}_m$ gelangt SEARES zu der Beziehung:

$$\overline{M}_m = -2{,}33 + 0{,}4315\, m.$$

Verteilung der Leuchtkräfte von Sternen verschiedener Spektren.

In diesem Abschnitte gruppieren wir ähnlich wie im vorhergehenden nach *zwei* Gesichtspunkten, der absoluten Größe M und dem Spektraltypus. Bekanntlich benennt man nach der Harvardklassifikation die eine kontinuierliche Reihe bildenden Spektren mit O, B, A, F, G, K, M. Daneben unterscheidet man noch einige seltener auftretende Typen, z. B. N, R und S. Die Sterne O, B, A sind weißglühend, die vom M-Typus rötlich. Die Abhängigkeit der Luminositätskurve vom Spektrum ist eine sehr markante und viele sehr interessante statistische Eigenheiten werden verdeckt, wenn man — wie wir es bisher getan haben — die Sterne aller Spektraltypen zusammen untersucht. *Die auffallendste Erscheinung in der Statistik der Leuchtkräfte und Spektren ist die Scheidung der Sterne in Riesen und Zwerge.* HERTZSPRUNG (*30*) unterscheidet diese beiden Gruppen von Sternen. Von der einen sagt er, daß sie sichdurch hohe Leuchtkraft auszeichnet, die sich mit dem Spektraltypus wenig ändert. Der anderen aber schreibt er mit „zunehmender Rotheit" starke Helligkeitsabnahme zu. Diese Eigenschaften hat auch RUSSELL (*24*) untersucht. Er konstruierte ein Diagramm, das als „*Russellsches Diagramm*" Berühmtheit erlangt hat. Wir geben nebenstehend eine schematische Darstellung davon. Auf der Abszisse trägt er die Typen der Spektralreihe B, A, F, G, K, M, N auf, während er die absolute Größe zur Ordinate macht. Für Sterne von bekanntem Spektrum und bekannter Parallaxe berechnet er die absolute Helligkeit und trägt die einzelnen Sterne als Punkte in das Diagramm ein. Dabei findet er, daß die Mehrzahl der Sterne auf gewisse Bereiche konzentriert ist, die in der Abbildung schraffiert sind. Wir sehen, daß diese Bereiche aus

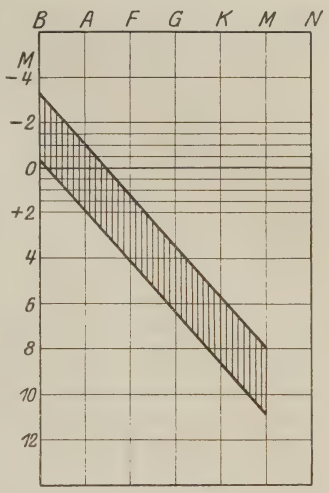


Abb. 1. Das Russellsche Diagramm in schematischer Darstellung. Abscisse ist das Spektrum, Ordinate die absolute Helligkeit. Die große Masse der Sterne ist auf zwei Streifen verteilt: Die häufigen Zwergsterne auf dem vertikal-schraffierten, die selteneren Riesen auf dem horizontal-schraffierten Streifen.

zwei Streifen bestehen. Der eine, horizontale, entspricht den weniger zahlreichen Riesen, der andere, stark abfallende Streifen repräsentiert das große Heer der Zwerge, deren absolute Helligkeiten also von B bis M rapid abnehmen. Während wir bei den sogenannten frühen Typen (B, A) noch keine Scheidung in Riesen und Zwerge erkennen, tritt sie beim späten Typus M ganz besonders deutlich hervor.

Die mittlere absolute Helligkeit oder was ziemlich dasselbe ist: die Häufigkeitsmaxima von $\Phi(M)$ der Riesen und Zwerge, getrennt nach Spektraltypen, sind von verschiedener Seite bestimmt worden. Hauptsächlich geschah das durch spektroskopische Parallaxen. Hier sind zu erwähnen die Bestimmungen von Adams und Joy (*18*) aus 500 spektroskopischen Parallaxen, bei denen einfach die $\Phi(M)$ für die einzelnen Spektren durch Abzählung festgelegt wurden. Ebenso zählte P. Doig (*17*) 1749 Sterne ab, darunter die 1646 spektroskopischen Parallaxen des Mt. Willson (*20*) und stellte in einem Diagramm, das, ebenso wie das Russellsche, die Spektren zur Abszisse, die absoluten Größen zur Ordinate hat, den Verlauf der Häufigkeitsmaxima durch zwei gerade Linien dar. Die eine entspricht den Riesen und fällt mit dem Typus langsam ab von der absoluten Größe $-1^{M},3$ beim Spektrum A bis zu $+0^{M},4$ bei M; die andere Linie dagegen, die beim Typus A die absolute Größe $+0^{M},7$ anzeigt, weist wieder den starken Helligkeitsabfall der Zwerge mit zunehmendem Typus auf und erreicht beim Spektrum M die Größe $+8^{M},5$.

Diese Abzählungen sind jedoch nicht einwandfrei; denn man darf nicht ein Material als Ganzes abzählen, wie ich nachgewiesen habe (*9*), sondern muß endlich begrenzte Kugelschalen um die Sonne betrachten, weil sonst Verfälschungen auftreten. Ich habe dann weiterhin aus den erwähnten 1646 spektroskopischen Parallaxen durch Kugelschalenabzählung $\Phi(M)$ für verschiedene Spektraltypen ermittelt. Die $\Phi(M)$ erwiesen sich als Kurven mit im allgemeinen zwei Maxima. Beim Typus A war nur ein Maximum bei $M = 1{,}5$ feststellbar (keine Trennung in Riesen und Zwerge). Das Auftreten von zwei Maxima wird erst beim F-Typus etwas bemerkbar. Die Maxima rücken dann immer weiter auseinander, je später der Typus ist. Ganz schroff ist die Scheidung bei den M-Sternen. Dort haben wir zwei getrennte Kurven, die eine für die Riesen (Maximum bei $M = 0^{M},3$), die andere für die Zwerge (Maximum bei $M = 10^{M}$). Dabei zeigt sich, daß die Zwerge ungleich häufiger sind als die Riesen, während man durch Abzählung des gesamten Materials zum gegenteiligen Resultat kommt, ein Zeichen, welche starke Verfälschung diese schon vorhin als unrichtig bezeichnete Methode liefert! Indessen sind auch die durch Einteilung in Kugelschalen erhaltenen Ergebnisse noch mit Fehlern behaftet, welche durch die Auswahl des Materials bedingt sind. Gewöhnlich werden ja bei Parallaxenmessungen die Sterne von großer scheinbarer Helligkeit und auch die von großer

Eigenbewegung stark bevorzugt. Die Statistik eines solchen Materials wird daher meist zu unrichtigen Resultaten führen. Um diese Wirkung der Auswahlprinzipien zu eliminieren, habe ich eine Methode vorgeschlagen (*9*), die in gewisser Beziehung an die KAPTEYNsche Methode erinnert: Neben der Kugelschaleneinteilung werden den einzelnen Sternen noch Gewichte beigelegt, oder besser gesagt: „Bevorzugungszahlen", die die Wirkung der Auswahlprinzipien paralysieren sollen. Hierzu werden die Anzahlen $N_{m,\mu}$ der Sterne von der scheinbaren Größe m und der Eigenbewegung μ benutzt, die KAPTEYN und VAN RHIJN (28) aufgestellt haben. Daneben werden auch die Anzahlen $n_{m,\mu}$ des Materials bestimmt. Einem Stern von der Größe m und der Eigenbewegung μ wird dann das Gewicht $p_{m,\mu} = \frac{N_{m,\mu}}{n_{m,\mu}}$ erteilt, d. h. er wird bei der Abzählung nicht als *ein* Stern gezählt, sondern p-fach. Mit anderen Worten: Wir nehmen an, die Parallaxen und daher auch die absoluten Größen der $N_{m,\mu}$ Sterne sind ebenso verteilt wie die der $n_{m,\mu}$ Sterne. Stets ist natürlich $p \geqq 1$.

Den Zusammenhang zwischen mittlerer absoluter Helligkeit und Spektraltypus haben LUNDMARK und LUYTEN (*3*) in einer sehr beachtenswerten Arbeit auf ganz andere Art als bisher besprochen wurde, hergeleitet. Der Grundgedanke ist dieser: Bei Doppelsternkomponenten ist die Differenz Δm der scheinbaren Größen gleich der Differenz ΔM der absoluten Größen. Ist die Differenz der Spektren gleich ΔS ($S = 0$ für $B0$, $S = 10$ für $A0$, . . ., $S = 50$ für Ma), so geben die Quotienten $\frac{\Delta M}{\Delta S}$ Näherungswerte für den Differentialquotienten der Funktion $M = F(S)$. Der Verlauf der Funktion $F(S)$, die aus zwei Zweigen besteht (für Riesen und Zwerge), ist also bis auf eine Konstante bestimmbar. Zur Festlegung der letzteren wurden Parallaxen herangezogen. Das Ergebnis ist etwa das folgende: Die mittelbare absolute Helligkeit beträgt für A-Sterne $+ 0^{M},57$ und steigt für die Riesen langsam aufwärts bis Ma (Mittelwert $\frac{\Delta M}{\Delta S} = -0{,}045$). Der Zwergast fällt von $A0$, wo er mit dem Riesenast zusammentrifft, bis $K0$ kräftig, aber konstant ab. Der Sturz von $K0$ bis Ma hingegen ist ein stetig wachsender. Zwischen A und B besitzt $F(S)$ nur *einen* Zweig, der von A nach B ansteigt.

Neben den Riesen und Zwergen hat man neuerdings noch Sterne gefunden von extrem hoher Leuchtkraft. Vielfach sind es δ-Cepheiähnliche Sterne oder es zeichnen sich ihre Spektren durch c-Charakter aus. Man hat diesen außerordentlich hellen Riesen den Namen Übergiganten beigelegt.

Die Bestimmung von $M = F(S)$ gibt uns noch nicht alle Daten, welche die Verteilung der Sterne nach Spektrum und Leuchtkraft fest-

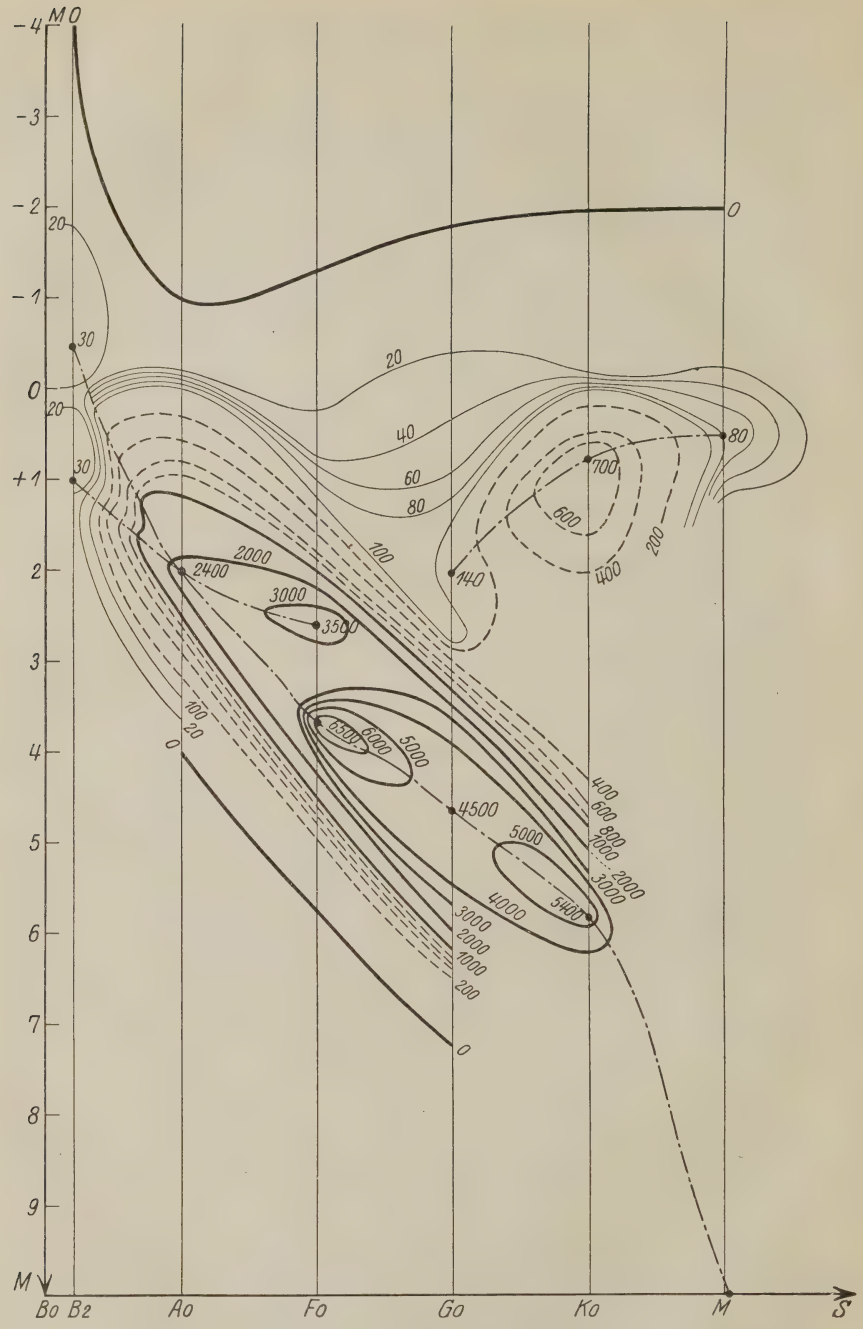


Abb. 2. Die Verteilungsfläche $\Psi(M,S)$ der absoluten Helligkeiten und der Spektren. Die Linien parallel zur M-Achse deuten die Spektraltypen an, für die Querschnitte durch die Fläche bekannt sind. Die strichpunktierten Linien geben den Verlauf der Kammlinien der Flächen an, also der Häufigkeitsmaxima der einzelnen Spektraltypen. Die dickausgezogenen Linien sind Höhenlinien (Linien gleicher Häufigkeit von 1000 zu 1000) die gestrichelten von 200 zu 200 und die dünnausgezogenen von 20 zu 20.

legen. Deshalb hat man, wie bereits besprochen, $\Phi(M)$ für die einzelnen Spektren aufgestellt. Die Zusammenstellung einer Reihe von Kurven bringt aber eine gewisse Unübersichtlichkeit mit sich. Zudem herrscht noch immer manche Unklarheit über den Verlauf der Luminositätskurve bei den zwischenliegenden Spektraltypen. Daher führte ich in einer nächstens erscheinenden Arbeit eine Häufigkeitsfunktion $\Psi(M, S)$ ein, die dadurch definiert wird, daß $\Psi(M, S)\, dM\, dS$ die Anzahl der Sterne sein soll, deren absolute Größen zwischen $M \pm \frac{1}{2} dM$ und deren Spektren zwischen $S \pm \frac{1}{2} dS$ liegen ($S = 0$ für $B0$, $S = 1$ für $A0$, usw.). Es empfiehlt sich, die Funktion Ψ geometrisch zu veranschaulichen. Zu diesem Zwecke machen wir in der Horizontalebene wieder die S-Achse zur Abszissenachse und die M-Achse zur Ordinatenachse. Die Werte $\Psi(M, S)$ tragen wir an der Stelle (M, S) der Horizontalebene senkrecht auf dieser nach oben auf. Natürlich ist stets $\Psi \geqq 0$. $\Psi(M, S)$ ist nun geometrisch dargestellt als eine Fläche, die als Verteilungsfläche der Spektren und absoluten Helligkeiten bezeichnet sei. Aus über 2000 spektroskopischen Parallaxen, hauptsächlich vom Mt. Wilson, habe ich dann bei Einführung der vorhin erwähnten „Bevorzugungszahlen" und natürlich auch mit Kugelschaleneinteilung, Querschnitte durch die Fläche ermittelt. Die so erhaltene Fläche Ψ ist in der beigegebenen Abbildung durch Höhenlinien dargestellt, d. h. durch Linien konstanten Funktionswertes Ψ. Die in den Höhenlinien und Häufigkeitsmaxima (durch · bezeichnet) beigegebenen „Höhenzahlen" sind die betreffenden Werte von Ψ und geben Sternanzahlen in einer Kugel vom Radius 100 parsecs um die Sonne, zwischen $M \pm 0^{M}5$ und $S \pm 0{,}5$.

Das Bild der Verteilungsfläche zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Russellschen Diagramm. Die Scheidung in Riesen und Zwerge ist deutlich erkennbar. Die Trennung scheint nur beim A-Typus zu fehlen, wo sich die Kammlinien der beiden Erhebungen schneiden, welche die Gruppe der Riesen und die der Zwerge veranschaulichen. Die Zweiteilung der B-Sterne dürfte wohl verbürgt sein; auch Edwards (*22*) tritt dafür ein. Die M-Zwerge ließen sich leider nicht einzeichnen, da hier das Material zu dürftig war. Nur der vermutliche Verlauf der Kammlinie von den K-Zwergen zu den M-Zwergen ist angegeben. Wir sehen ferner aus der Figur, daß die Erhebung, welche die Zwerge darstellt, höher ist als die der Riesen. Wieder finden wir also, daß die Zwerge in ihrer Anzahl überwiegen

Wir haben nun die verschiedenen Wege kennengelernt, auf denen man versucht hat, Einblick zu gewinnen in die Verteilung der Leuchtkräfte der Sternenwelt und wir müssen gestehen, daß unsere bisherigen Kenntnisse noch sehr zu wünschen übriglassen. Manches Ergebnis ist zwar sichergestellt, und vielfach haben wir annehmbare Übereinstimmung in verschiedenen Resultaten festgestellt; aber wir sind auch auf große Diskrepanzen gestoßen und auf Ableitungen, welche sich auf

mehr oder weniger zweifelhafte Hypothesen stützen. Unsere Hoffnung ist daher auf die Zukunft gestützt: die Vermehrung der Beobachtungsdaten, die insbesondere von den vorzüglich ausgerüsteten amerikanischen Sternwarten eifrig ausgeübt wird, wird den Theoretikern wohl in absehbarer Zeit das Material liefern, mit dem sie die Geheimnisse des stellaren Raumes ergründen werden.

Literatur.

1. Astronomical Journal 566.
2. Astronomical Journal 597.
3. Astronomical Journal 828.
4. Astronom. Nachr. 4422.
5. Ebenda 4557.
6. Ebenda 4740.
7. Astronom. Nachr. 5177.
8. Astronom. Nachr. 5251.
9. Astronom. Nachr. 5261.
10. Astrophysical Journal Vol. 59, no. 1.
11. Bulletin Astr. Instit. Netherl. Vol. II, no. 42.
12. Ergebn. d. exakt. Naturw. Bd. II.
13. Groningen Publications 11.
14. Groningen Publications 30.
15. Monthly Notices Vol. 77.
16. Ebenda. Vol. 80, no. 2.
17. Monthly Notices Vol. 82.
18. Mt. Wilson Contributions 142.
19. Mt. Wilson Contributions 188 oder Astrophysical Journal. Vol. 52.
20. Mt. Wilson Contributions 199.
21. Müller: Photometrie der Gestirne.
22. Observatory Vol. 46.
23. Publ. Allegheny Obs. Vol. 6, no. 4.
24. Publ. Americ. Astr. Soc. Vol. 3, 22—61.
25. Schouten: On the Determination of the Principal Laws of Statistical Astronomy. Diss. Amsterdam 1918.
26. H. Seeliger: Betrachtungen über die räumliche Verteilung der Fixsterne. Abh. d. Akad. d. Wiss. München 1909.
27. Sitzber. München 1884 und 1886.
28. Ebenda 1911.
29. Ebenda 1912.
30. Zeitschr. f. wiss. Photogr. Bd. 3.

Die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **Hans Kienle**, Göttingen.

Mit 1 Abbildung.

Die allgemeine Relativitätstheorie hat drei Folgerungen gezogen, welche der Prüfung durch die Astronomen zugänglich sind und deren empirische Bestätigung für die Haltbarkeit der Theorie in gewissem Sinne von ausschlaggebender Bedeutung ist. Groß ist die Zahl derer, die sich um den Nachweis der von EINSTEIN vorausgesagten Effekte bemüht haben, nicht minder groß aber auch das gegnerische Lager, in dem teils die Zuverlässigkeit der empirischen Feststellungen angezweifelt, teils eine Fülle von Ursachen namhaft gemacht wurde, welche die beobachteten Erscheinungen zu erklären gestatten. Es ist kaum möglich, in dem Widerstreit der Anschauungen den Standpunkt des objektiven Berichterstatters einzunehmen, umso weniger, als die Kämpfe nicht selten in recht wenig sachlicher Weise durchgeführt wurden. Trotzdem sei im folgenden der Versuch gewagt, einen Überblick zu geben über die bisher zur Prüfung der allgemeinen Relativitätstheorie unternommenen Arbeiten.

1. *Periheldrehung im Zweikörperproblem.* Die hervorstechendste, von EINSTEIN bereits hervorgehobene Abweichung der relativistischen Gravitationstheorie gegenüber der Newtonschen besteht darin, daß erstere bereits im Zweikörperproblem nicht eine ruhende Ellipse, sondern eine solche mit positiver Periheldrehung ergibt, während ein derartiger Effekt bei der klassischen Theorie erst infolge der Störungen durch eine dritte Masse auftreten kann. Daß beim Merkur ein durch die bekannten Massen nicht erklärbarer Überschuß der empirischen Periheldrehung gegenüber der klassisch-theoretischen von eben dem Betrage vorhanden war, wie EINSTEIN ihn für diesen Planeten forderte, wurde als eine der wichtigsten Bestätigungen der neuen Theorie angesehen. In der Folge wurde indessen die Beweiskraft dieses Arguments etwas gemindert. Einerseits wurde darauf hingewiesen, daß die klassische Himmelsmechanik keineswegs ganz außerstande sei, den Widerspruch zwischen Theorie und Beobachtung aufzuklären. Wenn es sich dabei auch um gewissermaßen ad hoc aufgestellte Hypothesen handelte, so

konnte doch z. B. SEELIGERS Zodiakallichttheorie für sich geltend machen, daß wirklich sichtbare Anzeichen für die zur Erklärung der Anomalien erforderlichen Massen vorhanden seien. Andererseits zeigte GROSSMANN, daß die zunächst verblüffend gute Übereinstimmung zwischen EINSTEINS Zusatzbetrag von $ed\pi = 8''.82$ (e = Exzentrizität der Bahn, π = Perihellänge) und dem empirischen Wert NEWCOMBS ($8''.48 \pm 0.43$) wesentlich geringer wird, wenn man einen Fehler NEWCOMBS berichtigt und auf die Willkürlichkeiten Rücksicht nimmt, welche bei der Diskussion der Beobachtungen durch NEWCOMB untergelaufen sind. Ich habe seinerzeit den Sachverhalt klarzulegen und die Grenzen abzustecken versucht, innerhalb deren nach unseren gegenwärtigen Erfahrungen die nicht durch die bekannten Massen erklärbaren Periheldrehungen liegen[1]). Da inzwischen keine neuen Beiträge zur Klärung der Frage erschienen sind, sei hier das Wesentliche wiederholt. Für die reziproken Werte der „wahrscheinlichsten Massen der Planeten" und deren geschätzte mittlere Unsicherheiten wurde angenommen: (Sonne = 1)

	$1/m$	$\varepsilon(1/m)$
Merkur	7 000 000	$\pm 1{,}5 \cdot 10^6$
Venus	407 000	$2 \cdot 10^3$
Erde	329 500	$1 \cdot 10^3$
Mars	3 085 000	$5 \cdot 10^3$
Jupiter	1 047,40	0,05
Saturn	3 500	2
Uranus	22 850	$0{,}15 \cdot 10^3$
Neptun	19 400	$0{,}20 \cdot 10^3$

Reduziert man die theoretischen Säkularvariationen auf dieses System von Planetenmassen, so bleiben als endgültige Widersprüche in $ed\pi$ die folgenden Werte, denen die von EINSTEIN geforderten Beträge beigesetzt sind.

	klassisch	Einstein
Merkur, kleinster .	$+6''.18 \pm 0{,}50$	$+8{,}82$
„ größter . .	$+8{,}62 \quad 0{,}50$	
Venus	$-0{,}08 \quad 0{,}26$	$+0{,}06$
Erde	$+0{,}21 \quad 0{,}13$	$+0{,}06$
Mars	$+0{,}86 \quad 0{,}36$	$+0{,}13$

Venus und Erde können wegen der Kleinheit des beobachtbaren Effekts keine entscheidende Rolle spielen. Bei Mars reicht EINSTEINS

[1]) Die Naturwissenschaften X, 217—224 u. 246—254, 1922.

Wert nicht hin, um den Widerspruch aufzuklären, bei Merkur liegt er noch oberhalb des größten nach der klassischen Theorie zulässigen Betrages, gerade noch innerhalb der Fehlergrenzen. Indessen habe ich a. a. O. darauf hingewiesen, daß noch ein Punkt berücksichtigt werden muß, der es verbietet, den obigen Zahlen nach der einen oder der anderen Seite eine ausschlaggebende Bedeutung zuzusprechen. Es ist nicht zulässig, die Periheldrehungen getrennt von den Störungen der übrigen Elemente zu betrachten, weil die Verkettung der vielen im Planetenproblem auftretenden Unbekannten viel zu eng ist, als daß nicht eine Änderung an irgend einer Stelle auch solche an anderen Stellen nach sich zöge. BAUSCHINGER[1]) hat einen ersten, unvollkommenen Versuch in dieser Richtung gemacht durch Einführung der Einsteinschen Zusatzbeträge, wodurch auch ein bisher unerklärtes Glied in der Bewegung des Venusknotens zum Verschwinden gebracht wurde. Dabei ergab sich aber ein Widerspruch an anderer Stelle: es resultierte eine wesentlich kleinere Erdmasse als aus allen sonstigen Bestimmungen. Zusammenfassend kann man daher heute nur sagen: *Es existiert bisher keine widerspruchsfreie Lösung desProblems der Bewegung der vier inneren Planeten. Die Abweichungen zwischen der klassischen Theorie und der Beobachtung liegen in der Richtung der von der Relativitätstheorie geforderten Korrektionen, können aber qualitativ noch nicht als zwingende Beweise für die Richtigkeit der Einsteinschen Gravitationstheorie angesehen werden.* Da gegenwärtig nur geringe Aussicht besteht, daß eine umfassende Neubearbeitung des Planetenproblems unter Berücksichtigung der Beobachtungen der letzten 30 Jahre von astronomischer Seite wird vorgenommen werden können, darf man in diesem Punkte für die nächste Zeit keine Entscheidungen erwarten.

Bei dem weiteren Ausbau der allgemeinen Relativitätstheorie wurden noch andere Modifikationen der Gesetze der klassischen Mechanik aufgedeckt. Da es sich indessen hierbei durchweg um Effekte handelt, welche der Prüfung durch die Astronomen bei dem heutigen Stande der Beboachtungsgenauigkeit noch nicht zugänglich sind, erübrigt sich ein näheres Eingehen darauf an dieser Stelle. Eine Zusammenstellung findet man bei KOTTLER[2]).

2. *Die Rotverschiebung der Spektrallinien.* Die in einem Gravitationsfelde vom Potential Φ entstehenden Spektrallinien müssen nach der allgemeinen Relativitätstheorie gegenüber den im gravitationsfreien Felde entstandenen Linien eine Verschiebung ($\Delta\lambda$) nach dem Rot zu aufweisen, deren Betrag gegeben ist durch die Beziehung:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Phi}{c^2}$$

[1]) Enzykl. d. math. Wiss. VI 2, 1.
[2]) Enzykl. d. math. Wiss. VI 2, 22a.

Für die Sonne, welche zur Prüfung der Rotverschiebung in erster Linie und in größtem Maße herangezogen wurde, erhält man in den verschiedenen Wellenlängenbereichen die folgenden Beträge der Linienverschiebungen $\Delta\lambda$ gegenüber den im Laboratorium erzeugten Linien (das Schwerefeld der Erde ist gegenüber dem der Sonne zu vernachlässigen).

λ	$\Delta\lambda$
7 000 Å	0,0148 Å
6 000	127
5 000	106
4 000	85
3 000	64

Diese Verschiebung entspricht einem scheinbaren Dopplereffekt von + 0.635 km/sec. Bei dem Versuch, sie an den Sonnenlinien zu messen, stieß man auf erhebliche Schwierigkeiten. Eine Reihe von anderen Einflüssen überlagern sich (Druck, Strömungen, anomale Dispersion, Asymmetrie der Linien usw.) und lassen keine eindeutige Feststellung des Gravitationseffektes zu. Indem wir bezüglich der Einzelheiten über ältere Arbeiten auf die zusammenfassenden Berichte von KOTTLER [1]) und GLASER [2]) verweisen, sei hier nur so viel gesagt, daß fast alle diese Versuche zunächst der Relativitätstheorie nicht günstig zu sein schienen. Als von anderen Störungen am wenigsten beeinflußt, hatte man meist die Linien der Cyanbande 3883 mit irdischen Linien verglichen. Statt der theoretisch zu erwartenden Verschiebung von + 0.0081 Å hatte SCHWARZSCHILD nur + 0.0022 bzw. + 0.0045 erhalten, je nach der Auswahl der Linien, und zwar die größeren Beträge für die stärkeren Linien. Ebenso hatte ST. JOHN im Mittel für die schwachen Linien gar keine, für die stärkeren auch nur einen Bruchteil der theoretischen Verschiebung erhalten. Gegenüber dem hohen Gewicht, das den mit den besten Hilfsmitteln abgeleiteten Resultaten ST. JOHNS zukam, konnten die Messungen EVERSHLEDS, der Beträge von + 0.005 Å fand, nicht von ausschlaggebender Bedeutung sein. Die Diskussion trat in ein neues Stadium, als GREBE und BACHEM durch Ausphotometrierung der Spektren zeigten, daß viele der bis dahin benutzten Linien asymmetrisch gebaut sind und daß bei alleiniger Benutzung der einwandfrei symmetrischen Linien sich die Resultate der einzelnen Beobachter stark dem theoretischen Werte (0.63 km/sec) nähern:

Schwarzschild	+ 0,63 km/sec
St. John	+ 0,32
Evershed	+ 0,67
Grebe u. Bachem . . .	+ 0,56

[1]) a. a. O. [2]) Jahrb. d. Radioakt. XX, Heft 4.

Da indessen dann das ganze Resultat nur noch auf neun Linien beruhte, stand es auf sehr schwanken Füßen und konnte den Angriffen der Kritik kaum ernstlich standhalten. So weit eine Entscheidung durch Messungen an der Sonne überhaupt herbeigeführt werden kann, dürfte dies durch die letzte Arbeit St. Johns geschehen sein, die vorerst nur im Auszug vorliegt[1]). St. John stellt zunächst fest, daß der Druck in der umkehrenden Schicht nur ein Bruchteil des Atmosphärendruckes sein kann, indem er die Verschiebungen von einigen 200—300 Linien untersucht, die nach den Erfahrungen im Laboratium besonders druckempfindlich sind. Im Mittel ergibt sich ein Druck von 0,05 Atmosphären. Auf Grund dieser Feststellung scheidet sogleich auch die anomale Refraktion als Fehlerquelle aus, da sie beträchtliche Dichtegradienten erfordert, die in der fraglichen Schicht nicht vorkommen können. Außerdem braucht man sich hinfort nicht mehr auf die gegen Druck besonders unempfindlichen Linien zu beschränken, kann also die Zahl der Beobachtungsdaten stark vermehren Aus über 300 Linien findet St. John die folgenden Verschiebungen gegenüber dem Vakuumbogen, welche ganz deutlich nach Rot gerichtet und von der von der Theorie geforderten Größe sind.

Anzahl	λ	$\Delta\lambda$	Rel. Th.	$B-R$	v
17	3826 Å	+ 0,012 Å	+ 0,008 Å	+ 0,004 Å	0,3 km/sec abwärts
24	3821	112	081	+ 32	0,25 „
10	4308	113	091	+ 22	0,16 „
10	5419	112	115	— 03	0,0
95	4166	072	088	— 16	0,1 aufwärts
36	6294	115	133	— 18	0,1 „
106	4763	069	100	— 31	0,2 „
33	4957	074	105	— 31	0,2 „

Die Zahlen in der Tabelle sind so angeordnet, daß sie zunehmenden Tiefen der Schichten entsprechen, in denen die Linien auf der Sonne entstehen. Wie man sieht, lassen sich die kleinen Differenzen $B-R$ zwischen den beobachteten und den von der Relativitätstheorie geforderten Beträgen auf Strömungen geringer Geschwindigkeit (v) zurückführen, die in den obersten Schichten nach unten, in den untersten nach oben gerichtet sind und sich in den mittleren Schichten gerade aufheben. Angesichts des großen Gewichtes, das St. Johns früheren negativen Feststellungen beigelegt wurde, ist es von um so größerer Bedeutung, wenn er jetzt schreibt:

„Considering the situation as I now see it, displacements predicted by generalised relativity, combined with small Doppler displacements,

[1]) Monthly Notices **84**, 93—96, 1923.

offer the most probable interpretation of the differences between wavelengths of the centre of the suns disc and the arc in vacuo."

Wenn man auch die Diskussion über die Linienverschiebungen auf der Sonne mit dieser Arbeit ST. JOHNS noch keineswegs als abgeschlossen betrachten darf, so ist sie doch insofern von außerordentlicher Bedeutung, als mit der Rotverschiebung die allgemeine Relativitätstheorie steht und fällt. Schon allein der Nachweis, daß die Relativitätstheorie nicht in Widerspruch mit den Beobachtungen steht, ist ein Gewinn, und diesen Nachweis zum mindesten hat ST. JOHN erbracht.

Einer der Hauptgründe, der den Nachweis der Gravitiationsverschiebung an den Linien des Sonnenspektrums so schwierig gestaltet, ist die durch die relative Kleinheit der Sonnenmasse bedingte geringe Größe des meßbaren Effektes selbst. Da wir unter den Fixsternen solche mit wesentlich größerer Masse kennen, lag der Versuch nahe, deren Spektren zur Entscheidung der Frage heranzuziehen, ob eine merkliche Rotverschiebung der Spektrallinien unter dem Einfluß starker Gravitationsfelder stattfindet oder nicht.

Bezeichnet man mit $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_*$, M_*, δ_* Verschiebung, Masse und Dichte für einen Stern, ebenso mit $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_\odot$, $M_\odot$, $\delta_\odot$ die entsprechenden Größen für die Sonne, so hat man die Beziehung:

$$\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_* = \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_\odot \cdot \frac{\Phi_*}{\Phi_\odot} = \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)_\odot \cdot \left(\frac{M_*}{M_\odot}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{\delta_*}{\delta_\odot}\right)^{1/3}$$

Man erhält also einen Zusammenhang zwischen der beobachteten Linienverschiebung und der Größe $n = \sqrt[3]{M_*^2 \delta_*}$, der sich in der folgenden Form schreiben läßt, wenn man alles in Einheiten der Sonne ausdrückt und die Linienverschiebungen in Radialgeschwindigkeiten (km/sec) umrechnet:

$$\Delta v = 0.635 \sqrt[3]{M^2 \delta} \text{ km/sec}$$

wo dann M und δ Masse und Dichte des betreffenden Sterns bedeutet.

Die Diskussion der Radialgeschwindigkeiten der Sterne hat nun in der Tat gewisse systematische Linienverschiebungen zutage gefördert, die im Sinne der allgemeinen Relativitätstheorie ausgelegt werden können. Aber die Sachlage ist doch fast stets die, daß auch andere Erklärungen im Bereiche der Möglichkeit liegen und daß sich aus den fraglichen Zahlen kein bündiger Beweis ableiten läßt.

Der von CAMPBELL entdeckte sogenannte „K-Effekt" ist eine der Erscheinungen, welche unter diese Rubrik fallen. CAMPBELL hatte gefunden, daß die vom Einfluß der Sonnenbewegung befreiten Radialgeschwindigkeiten der Sterne im Mittel nicht für alle Spektraltypen den Wert Null liefern, daß vielmehr konstante, mit dem Typus vari-

ierende Reste K bleiben. Da diese Größe K gerade bei den Sternen, die nach all unseren Erfahrungen die größten Massen besitzen (B-Sterne), auch die größten positiven Werte erreicht (nach GYLLENBERG $+4.3$ km/sec), konnte man versuchen, sie im Sinne der obigen Beziehung als Gravitationseffekt zu deuten. Man kommt dann allerdings auf Massen von der Größenordnung 50 Sonnenmassen, die manchem bedenklich erscheinen mögen. Außerdem hat sich inzwischen gezeigt, daß der K-Effekt eine viel kompliziertere Erscheinung ist, als daß sie allgemein in so einfacher Weise interpretiert werden dürfte. FREUNDLICH und VON DER PAHLEN [1]) kamen auf Grund eingehender Untersuchungen zu dem Schluß, daß mindestens zwei verschiedene Effekte sich überlagern, und zu ganz ähnlichen Folgerungen gelangte GERASIMOVIC [2]). Eine wirklich quantitative Festlegung der Rotverschiebung ist daher bis heute auf diesem Wege noch nicht möglich. Nicht viel günstiger liegen die Verhältnisse bezüglich einiger anderen Versuche. Die Deutung des Unterschiedes zwischen den Radialgeschwindigkeiten der B-Sterne im Orionnebel und des Nebels selbst als Gravitationseffekt — nach FREUNDLICH [3]) ist im Mittel $v_{**} - v_{\text{Nebel}} = +6$ km/sec — ist von verschiedenen Seiten angefochten worden [4]), da sie zur Voraussetzung hat, daß Sterne und Nebel wirklich eine Einheit mit genau gleicher Bewegung im Raume bilden. Derselbe Einwand kann ins Treffen geführt werden gegenüber der Ansicht, daß die Rotverschiebungen der Sternlinien gegenüber den in den Spektren der O- und der früheren B-Sterne auftretenden „ruhenden Kalziumlinien" auf ein starkes Potentialgefälle zwischen den „Kalziumwolken" und den eigentlichen Sternatmosphären zurückzuführen sei [4],[5]). Immerhin muß es aber auffallen, daß all diese Linienverschiebungen wenigstens dem Vorzeichen nach im Sinne eines Gravitationseffektes liegen. Und die Entdeckungen der letzten Jahre lassen uns heute die mit starken Rotverschiebungen verknüpften großen Massen und Dichten nicht mehr als so unmöglich betrachten.

Die oben als anfechtbare Hypothese eingeführte Forderung der gemeinsamen Bewegung ist wirklich erfüllt, wenn wir es mit Mitgliedern von Sternströmen oder mit Doppelsternsystemen zu tun haben. Darauf bauend hat KOHL [6]) die Sterne des Taurusstromes mit bekannten Radialgeschwindigkeiten in zwei Gruppen geteilt derart, daß die mittlere Masse in der ersten Gruppe sicher größer ist als in der zweiten (Kriterium

[1]) Astr. Nachr. **218**, 369—400, 1923.
[2]) Bull. Ac. St. Petersbourg, 1916. Astr. Nachr. **221**, 163—168, 1924.
[3]) Physik. Zeitschr. **20**, 561, 1919.
[4]) BOTTLINGER, Jahrb. Radioakt. **17**, 1920; KOHL, Zeitschr. f. Physik **22**, 666, 1921.
[5]) LUDENDORFF, Astr. Nachr. **211**, 105 und **212**, 11; KIENLE, Seeliger-Festschrift.
[6]) Physik. Zeitschr. **22**, 672, 1921.

die absolute Helligkeit). Für beide Gruppen getrennt ergeben sich scheinbar verschiedene Werte der radialen Stromgeschwindigkeit: $+ 43{,}8 \pm 0{,}6$ km/sec für die größeren Massen, $+ 41{,}3 \pm 0{,}7$ km/sec für die kleineren, also eine differentielle Rotverschiebung im Betrage von $+ 2{,}5 \pm 0{,}9$ km/sec. Eine strengere in der gleichen Richtung liegende Rechnung hat WEBER [1]) für den Sirius durchführen können, der dem bekannten Strom der Bärensterne gehört. Seine beobachtete scheinbare Radialgeschwindigkeit ist $- 7{,}82$ km/sec gegenüber einer aus der Strombewegung folgenden (wahren) von $- 8{,}88$ km/sec, woraus also ein Gravitationseffekt von $+ 1{,}06$ km/sec folgte. Masse und Radius für Sirius sind bekannt zu $M = 2{,}4$ Sonnenmassen, $R = 1{,}376$ Sonnenradien. Damit folgt, in vollkommener Übereinstimmung mit dem obigen Wert, die theoretische Rotverschiebung zu $+ 1{,}08 \pm 0{,}15$ km/sec. Bei Doppelsternen ist es bisher noch nicht möglich gewesen, die Radialgeschwindigkeiten von Paaren mit stark verschiedenen Werten der charakteristischen Größe $\sqrt[3]{M^2 \delta}$ getrennt hinreichend genau zu messen, so daß es zunächst bei Vorschlägen geblieben ist [2]).

Abschließend können wir über die verschiedenen Versuche zur Feststellung einer Gravitationsverschiebung der Spektrallinien bei Fixsternen sagen: *Der Effekt ist qualitativ durch eine Reihe von Beobachtungen mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit festgestellt, aber der Nachweis ist infolge der Störung durch andere Effekte noch nicht sehr „sauber" und es stehen vor allem zuverlässige quantitative Bestätigungen noch immer aus.*

3. *Ablenkung der Lichtstrahlen im Schwerefeld der Sonne.* Ein im Abstande r (Sonnenradien) vom Sonnenmittelpunkte an der Sonne vorübergehender Lichtstrahl erleidet unter dem Einfluß des Gravitationsfeldes der Sonne gemäß der allgemeinen Relativitätstheorie eine Ablenkung, die mit hinreichender Annäherung wiedergegeben wird durch

$$\delta = 1{,}''75 \cdot \frac{1}{r}$$

Nach verschiedenen Mißerfolgen gelang es bei der Sonnenfinsternis am 29. Mai 1919 zum ersten Male wenigstens der einen der ausgesandten Expeditionen, für den vorliegenden Zweck brauchbare Aufnahmen zu machen. Die Verhältnisse waren damals insofern günstig, als die Sonne sich bei dieser Finsternis in der Nähe verhältnismäßig heller Sterne befand. Der Vergleich der Finsternisaufnahmen mit Kontrollaufnahmen des gleichen Feldes ohne die Sonne ergab nach sorgfältiger Diskussion die folgenden Beträge für die Verschiebung δ_B in der Distanz r, denen die theoretischen Werte δ_R beigefügt sind [3]).

[1]) Physik. Zeitschr. **23**, 548—550, 1922.
[2]) WEBER, Astr. Nachr. **220**, 189, 1924.
[3]) Phil. Transactions Roy. Soc. London. Ser. A, Vol. 220, p. 291—333.

r	δ_B	δ_R
1,99	1″,02	0″,88
2,07	0,97	0,85
2,33	0,84	0,75
3,19	0,54	0,53
4,21	0,56	0,40
5,03	0,32	0,33
5,22	0,20	0,32

Extrapoliert man die beobachteten Verschiebungen auf den Sonnenrand ($r = 1{,}00$), so erhält man 1,″98 ± 0,″18 (m. F.) nach Dyson und Eddington. Hopmann [1]) leitet unter Einführung einer Maßstabkorrektion 2,″16 ± 0,14 ab. Der Wert ist also etwas größer als der theoretische 1,″75. Wesentlich unsicherere Aufnahmen einer gleichzeitigen zweiten Expedition hatten 1,″61 ± 0,45 ergeben. Im ganzen war damit zwar das Vorhandensein des von Einstein geforderten Effektes nachgewiesen, aber ganz abgesehen von den vielen Versuchen, den Effekt auch anderweitig zu erklären, waren die Zahlen doch noch recht wenig zuverlässig. Einen bedeutenden Fortschritt brachte die amerikanische Expedition von 1922 [2]). Insgesamt gelangen vier Aufnahmen, auf denen durchschnittlich 80 Sterne bis zur 11. Größe vermessen werden konnten. Campbell und Trümpler geben als Endresultat die folgenden Mittelwerte an:

Anzahl der Sterne	r	δ_B	δ_R
8	2,40	+ 0″,69	+ 0″,70
11	3,98	0,46	0,37
10	5,26	0,39	0,24
8	6,2	0,22	0,17
9	7,1	0,21	0,13
8	7,5	0,17	0,11
11	8,3	0,08	0,08
13	9,5	— 0,14	0,02
14	11,7	— 0,08	— 0,03

Die Verschiebungen sind berechnet unter der Voraussetzung, daß außerhalb des Kreises von 2,°0 Radius ($r = 7{,}5$) um den Sonnenmittelpunkt im Mittel $\delta = 0$ ist (daher die negativen Werte in den letzten Zeilen). Die Ausgleichung liefert für die Konstante, d. h. für den Wert der Ablenkung am Sonnenrande (a. a. O.):

[1]) Physik. Zeitschr. XXIV, S. 482, 1923.

[2]) Lick. Obs. Bull. 346, Die Naturwissenschaften 1923, S. 962—965.

$$\delta = + 1''{,}78 \pm 0''{,}17 \text{ nach CAMPBELL und TRÜMPLER}$$
$$+ 1{,}77 \pm 0{,}15 \text{ nach HOPMANN,}$$

also vollkommene Übereinstimmung mit der Theorie.

Die Streuung der Einzelwerte ist aber doch noch ziemlich groß, wie aus der nebenstehenden Zeichnung hervorgeht, und das ist einer der Punkte, der noch bedenklich stimmen kann. HOPMANN hat darauf hingewiesen, daß man rein formal eine gleich gute Darstellung der Beobachtungen erzielen kann durch eine Konstante ($0''{,}676 \pm 0{,}068$) und ein linear mit r fortschreitendes Glied ($- 0''{,}266 \pm 0{,}033$), das dann als erhebliche Korrektion des Maßstabes der Platte aufzufassen wäre. Diese formale Möglichkeit ist von Wichtigkeit, weil HOPMANN sie in einem gleich zu besprechenden Sinne deuten zu dürfen glaubte.

Leider ist es den Expeditionen des Jahres 1923 nach Mexiko nicht gelungen, Aufnahmen zu erhalten, welche uns über das von CAMPBELL und TRÜMPLER Erreichte hätten hinausführen können. Der Stand der Frage ist daher bezüglich der empirischen Befunde heute der folgende: *Es ist einwandfrei festgestellt eine scheinbare radiale Abdrängung der Sterne von der Sonnenscheibe. Diese radiale Verschiebung ist am größten in der nächsten Nähe der Sonne und wird in größeren Abständen kleiner. Die funktionelle Abhängigkeit der Größe der Verschiebung von der Entfernung vom Sonnenrande ist infolge der großen Streuung der Einzelwerte empirisch noch nicht mit genügender Sicherheit feststellbar. Legt man der Darstellung der Beobachtungen die Einsteinsche Formel* $\delta = \frac{\alpha}{r}$ *zugrunde, dann ergeben die besten Beobachtungen einen Wert für* α, *der vollkommen mit dem theoretischen Wert* $1''{,}75$ *übereinstimmt.*

Bezüglich der empirischen Realität der beobachteten Verschiebungen der Sternbildchen besteht heute kaum mehr ein Zweifel. Und auch die verschiedenen Versuche, sie durch systematische Fehler oder durch Refraktion in einer die Sonne umgebenden Atmosphäre [1]) zu erklären, haben zu keinen wirklich brauchbaren Ergebnissen geführt. Natürlich ist es auch hier möglich, die empirische Realität des Effektes vorausgesetzt, physikalische Theorien zu seiner Erklärung aufzustellen. Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, diese Theorien auseinanderzusetzen [2]), da es uns nur darauf ankommt, zu untersuchen, ob der empirische Befund für oder gegen die allgemeine Relativitätstheorie entscheidet. Nur auf einen solchen Erklärungsversuch müssen wir wenigstens hinweisen, weil er durch den Vortrag HOPMANNS auf dem Physikertag in Bonn einiges Aufsehen erregt hat: die „kosmische Refraktion" COURVOISIERS. Schon anläßlich der Expedition von 1919 hatte COURVOI-

[1]) Siehe darüber KOTTLER, Enzykl. VI 2, 22a, S. 234.

[2]) Siehe die verschiedenen Arbeiten von LENARD, WIECHERT und GEHRCKE.

SIER bemerkt, daß man zwischen Einsteineffekt und kosmischer Refraktion auf Grund der damals vorliegenden Resultate nicht unterscheiden könne. Ausführlicher hatte dann HOPMANN die Ergebnisse CAMPBELLS und TRÜMPLERS nach dieser Hinsicht untersucht und war auch zu dem Schluß gekommen, daß die „kosmische Refraktion" die Beobachtungen vollkommen darzustellen gestatte, *wenn man noch*

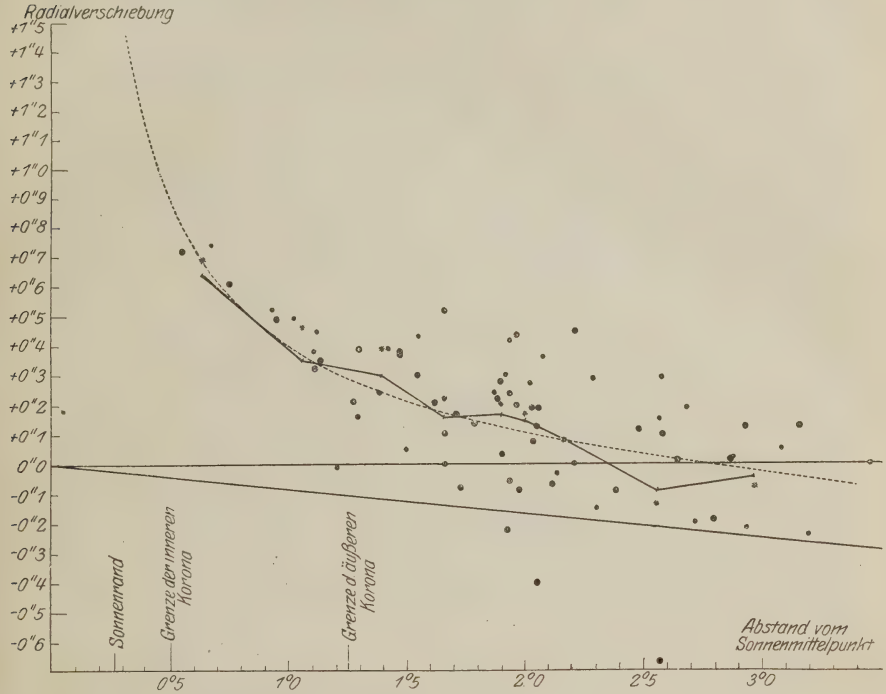


Abb. 1 (aus Naturwissenschaften XL 965, 1923).

eine beträchtliche Korrektion des Maßstabes der Platten zuließe. Diese Versuche wurden von zwei Seiten einer Kritik unterzogen: ich [1]) habe gezeigt, daß die ganze „kosmische Refraktion" bei weitem nicht mit der Sicherheit festgestellt ist, wie es nach den in die Literatur übergegangenen Zahlen scheinen könnte und KOPFF [2]) hat betont, daß HOPMANNS Vorgehen eine unzulässige Extrapolation darstelle. Er schließt: „Beide Effekte stehen unvermittelt nebeneinander; beiden gemeinsam ist nur die Erscheinung, daß die Sterne von der Sonne weg verschoben werden. Alles spricht dafür, daß der Courvoisiereffekt durch systematische Fehler der *visuellen* Beobachtungen entstanden ist, in deren besondere Art und Anlage er begründet liegt. Der Finster-

[1]) Physik. Zeitschr. 1924, S. 1—6.
[2]) Physik. Zeitschr. 1924, S. 95/96.

niseffekt aber stimmt, und zwar *ohne Extrapolation*, so gut mit dem theoretisch geforderten Einsteineffekt überein, als es der Schwierigkeit der Messungen nach zu erwarten ist."

4. *Zusammenfassung.* Wir haben die drei Hauptpunkte diskutiert, in denen die allgemeine Relativitätstheorie eine Bestätigung von den Astronomen erwartet. Mit Bestimmtheit kann man heute sagen: *nirgends tritt ein offener Widerspruch mit den Beobachtungen zutage, vielmehr sprechen die Beobachtungen rein qualitativ überall für das Vorhandensein der von der Theorie vorausgesagten Effekte.* Etwas anderes ist es mit der quantitativen Bestätigung der Theorie. Hier ist die Unsicherheit noch recht groß und künftige Beobachtungen müssen sie zu verringern suchen. *Innerhalb der durch die mittleren Fehler der Beobachtungen gezogenen Grenzen besteht auch quantitativ Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie.* Im einzelnen können zwar alle beobachteten Effekte auch anders erklärt werden. Doch darf man dabei eins nicht vergessen: bei allen derartigen Versuchen handelt es sich um Hypothesen, die ad hoc aufgestellt wurden, um einen vorhandenen Effekt zu erklären. Im Gegensatze dazu forderte Einstein aus theoretischen Überlegungen heraus die Drehung der Perihele der Planetenbahnen, die Rotverschiebung der Spektrallinien und die Lichtablenkung in Gravitationsfeldern und diese Effekte wurden teilweise erst auf Grund dieser theoretischen Forderungen gesucht und gefunden. Dieser Gesichtspunkt dürfte nicht unwesentlich sein bei der Entscheidung der Frage, ob gewisse empirische Ergebinsse im Sinne der allgemeinen Relativitätstheorie gedeutet werden dürfen oder ob man einer auf den speziellen Fall zugeschnittenen besonderen Erklärung den Vorzug geben soll.

Über den Durchgang von Elektronen durch Atome.

Von **R. Minkowski**, Hamburg und **H. Sponer**, Göttingen.

Mit 5 Abbildungen.

Schon in den ersten seiner klassischen Untersuchungen über Kathodenstrahlen konnte LENARD (*1*) zeigen, daß ein in einem Gase parallel laufendes Kathodenstrahlbündel eine mit der Länge des durchlaufenen Weges zunehmende Schwächung seiner Intensität erfährt, und daß gleichzeitig das Bündel seine scharfe Begrenzung immer mehr verliert. Diese beiden Erscheinungen, Schwächung der Intensität des Bündels und allmählich abnehmende Schärfe seiner Begrenzung, werden von LENARD als Absorption und Diffusion bezeichnet. Bei der Absorption wird im weiteren Verlauf der Untersuchungen (nach dem Nachweis des Vorkommens der Reflexion) echte und unechte Absorption unterschieden. Die echte Absorption besteht darin, daß ein Elektron von einem Atom festgehalten und auf diese Weise aus dem Strahlenbündel ausgeschieden wird. Die unechte Absorption, auch echte Reflexion genannt, beruht auf Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen mit Richtungsänderungen von größerem Betrage. Das Wesentliche bei der Absorption ist, daß ein Elektron beim Auftreffen auf ein Atom *plötzlich* aus dem Strahlenbündel ausgeschieden wird. Die Diffusion beruht auf Zusammenstößen von Elektronen und Atomen mit ganz geringer Richtungsänderung. Da nach mehreren solchen Zusammenstößen auch größere Richtungsänderungen eingetreten sein können (Rückdiffusion), trägt auch die Diffusion zur Schwächung der Intensität des Strahles bei. Die Abnahme der Intensität läßt sich, wenn nur die Schwächung durch Absorption betrachtet wird, streng, wenn auf eine Trennung der Wirkung von Absorption und Diffusion verzichtet wird, näherungsweise durch das Exponentialgesetz $I = I_0 e^{-ax}$ beschreiben. Dabei bedeutet I die Intensität in der Entfernung x von der Ausgangsstelle, an der die Intensität I_0 herrscht. Gaskinetische Überlegungen ergeben, daß der Absorptionskoeffizient a mit dem gesamten Wirkungsquerschnitt q der in der Volumeneinheit des durchstrahlten Gases befindlichen Atome identisch ist. Unter Wirkungsquerschnit wird dabei mit LENARD der Bruchteil des Atomquerschnitts verstanden, der für Elektronen der betreffenden Geschwindigkeit undurchlässig ist. Das benutzte Bild ist also folgendes: Man greife aus dem Me-

dium eine dünne Schicht senkrecht zur Richtung des Strahlenbündels heraus und projiziere die in der Schicht liegenden Atome auf eine Ebene senkrecht zur Strahlrichtung. Scheidet nun ein Bruchteil der Elektronen beim Durchlaufen der Schicht aus, so wird angenommen, daß der gleiche Bruchteil der Fläche von den Projektionsbildern der undurchlässigen Teile der Atome bedeckt wird; diese stellen den wirksamen Querschnitt dar, den die Atome den Elektronen darbieten. Die gesamte von den Projektionsbildern bedeckte Fläche ist also der gesamte wirksame Querschnitt für das in der Schicht liegende Volumen. Betrachtet man nur die Wirkung der Absorption, so wird vom absorbierenden Querschnitt gesprochen, verzichtet man auf eine Trennung der Wirkung von Absorption und Diffusion, so spricht man vom Wirkungsquerschnitt. Ändert sich die Zahl der ausgeschiedenen Elektronen mit ihrer Geschwindigkeit, so wird dies darauf zurückgeführt, daß die Größe des wirksamen Querschnitts von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängig ist. Durch Division mit der Zahl der Atome in dem betrachteten Volumen erhält man den Querschnitt pro Atom. Dieser steht mit der mittleren freien Weglänge durch die Beziehung $\frac{1}{\lambda} = N \cdot q$ in Verbindung, wo N die Anzahl der Atome pro ccm bedeutet. λ ist dabei die Strecke, die die Elektronen im Mittel ohne Geschwindigkeits- und Richtungsänderung zurücklegen.

Diese Definitionen, die vom Experiment zunächst gefordert wurden, sind für die Beschreibung des Verlaufes eines Kathodenstrahlbündels eingeführt worden. Wenn es jedoch darauf ankommt, nicht das Verhalten eines Kathodenstrahlbündels, sondern die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Elektron und einem Atom zu beschreiben, ist es bei dem heutigen Stande unserer Anschauungen über den Bau der Atome zweckmäßiger, die Unterscheidung von Diffusion und Absorption zu verlassen. Man wird dann folgende zwei Klassen von Zusammenstößen zwischen einem Elektron und einem Atom unterscheiden:

1. Der Zusammenstoß kann elastisch erfolgen, d. h. die kinetische Energie und der Impuls werden nach dem Energie- und Impulssatz beim Stoß im vollen Betrage in kinetische Energie und Impuls der Stoßteilnehmer aufgeteilt. Da das Elektron eine mindestens 1800mal kleinere Masse hat als das Atom, so behält es beim elastischen Stoß praktisch seine ganze Energie.

2. Der Zusammenstoß kann unelastisch erfolgen, d. h. es gelten für den Stoß zwar der Energie- und Impulssatz, doch findet eine Energieübertragung von einem Stoßteilnehmer auf den anderen derart statt, daß die kinetische Energie des einen ganz oder zum Teil sich in potentielle oder innere Energie des anderen verwandelt.

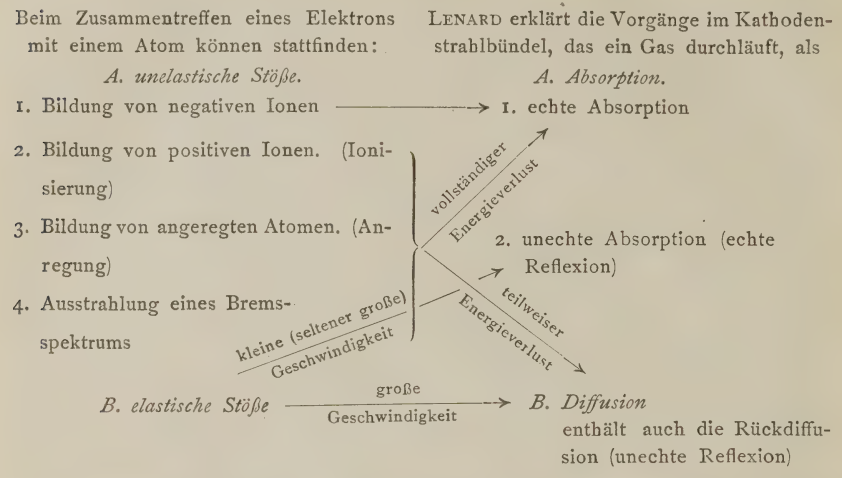
Der unelastische Stoß kann darin bestehen, daß das Elektron sich dem Atom anlagert und auf diese Weise ein negatives Atomion gebildet

wird — echte Absorption nach LENARD. Die kinetische Energie des Elektrons könnte dabei etwa als Spektrallinie ausgestrahlt werden. Da alle Geschwindigkeiten möglich sind, müßte hierbei ein kontinuierliches Spektrum mit einer scharfen Grenze nach langen Wellen hin (entsprechend der Geschwindigkeit o) und allmählich abfallender Intensität auf der kurzwelligen Seite des Spektrums entstehen (Elektronenaffinitätsspektrum von J. FRANCK (*2*)). Die Existenz dieses Spektrums ist bisher noch nicht sichergestellt. Weiter kann vollständiger Geschwindigkeitsverlust eintreten, wenn die kinetische Energie des Elektrons gerade ausreicht, um im Atom einen Quantensprung anzuregen oder das Atom zu ionisieren. Hat das Elektron eine größere Energie, als für einen solchen Prozeß erforderlich ist, so behält die überschüssige Energie praktisch nur das Elektron. Diese zuerst von J. FRANCK und G. HERTZ (*3*) nachgewiesenen unelastischen Stöße, die unter quantenhaftem Energieverlust des Elektrons zur Anregung oder Ionisierung des Atoms führen, sind im letzten Jahrzehnt Gegenstand außerordentlich zahlreicher Untersuchungen gewesen, die unsere Vorstellungen über den Bau der Atome bestätigt und erweitert haben. Als unelastischen Stoß hat man auch den Fall zu bezeichnen, in dem die Energie des Elektrons beim Auftreffen auf ein Atom als Wellenstrahlung (Bremsstrahlung) ausgestrahlt wird. Das dabei ausgesandte kontinuierliche Spektrum hat eine scharfe Grenze nach kurzen Wellenlängen. Diese Vorgänge sind zum Teil in dem LENARDschen Absorptionsbegriff enthalten. Schließlich ist der Vollständigkeit halber zu erwähnen, daß beim Zusammenstoß eines Elektrons mit einem angeregten Atom die Anregungsenergie des Atoms unter Rückkehr in den unangeregten Zustand in kinetische Energie der Stoßteilnehmer verwandelt werden kann. Ebenso kann ein Zusammenstoß zwischen einem positiven Atomion und zwei Elektronen erfolgen, bei dem ein neutrales Atom gebildet wird und die Ionisierungsenergie und kinetische Energie dem übriggebliebenen freien Elektron beim Stoß als kinetische Energie mitgegeben wird (O. KLEIN und S. ROSSELAND (*4*), J. FRANCK (*5*), G. HOLST und E. OOSTERHUIS (*6*), A. H. FOWLER (*7*).

Die elastischen Zusammenstöße äußern sich in der von A. GEHRTS (*8*) im Anschluß an Versuche von v. BAEYER zuerst festgestellten Reflexion langsamer Elektronen an Metalloberflächen und in der von J. FRANCK und G. HERTZ (*9*) in einatomigen Gasen und Dämpfen nachgewiesenen elastischen Zurückwerfung.

Bei der großen Bedeutung, die die Arbeiten LENARDS für dieses ganze Gebiet besitzen, scheint es uns angebracht, die Bezeichnungsweise LENARDS mit der eben dargestellten zu vergleichen. Denn es ist nur natürlich, daß seine Definitionen, die das damals zuerst von ihm untersuchte Gebiet mittlerer und größerer Geschwindigkeiten umfaßten, die heute meist unter einem etwas veränderten Gesichtspunkt

gebrauchten Definitionen, die sich aus der allmählichen Erweiterung des Gebietes ergeben haben, überschneiden. Die folgende Tabelle möge den Vergleich erleichtern.



Prinzipiell können verschiedene Arten unelastischer und elastischer Stöße nebeneinander auftreten, sobald Elektronen von einer bestimmten Geschwindigkeit ab, die von Gas zu Gas verschieden ist, mit Atomen zusammentreffen. Dabei hängt die Häufigkeit jedes einzelnen Vorganges ab von der Elektronengeschwindigkeit, der Art der Atome und den experimentellen Bedingungen, wie z. B. von der Atomdichte. Das gleichzeitige Nebeneinanderstattfinden mehrerer verschiedener Elementarprozesse hat zur Folge, daß aus Messungen der Absorption im allgemeinen nicht auf die Häufigkeit eines bestimmten Elementarprozesses geschlossen werden kann, da sich sowohl die Bildung negativer Ionen, als auch, wenn der Geschwindigkeitsverlust genügend groß ist, Zusammenstöße mit quantenhafter Energieabgabe, als auch elastische Stöße (elastische Reflexion) als Absorption bemerkbar machen. Es gibt jedoch einen Fall, in dem offenbar nur elastische Stöße vorhanden sein können. Dieser tritt ein, wenn die Absorption bei Elektronengeschwindigkeiten, die kleiner sind, als der niedrigsten Anregungsstufe des getroffenen Atoms entspricht, in einem Edelgas oder einatomigen Metalldampf gemessen wird. In diesen Gasen und Dämpfen ist bisher noch nie Bildung von negativen Atomionen beobachtet worden.

Die Zusammentöße bei großen und mittleren Geschwindigkeiten sind von Lenard und seinen Mitarbeitern eingehend untersucht worden. Die Größe der Ablenkung des Elektrons aus seiner Bahn wächst hier mit steigendem Atomgewicht und mit sinkender Elektronengeschwindigkeit. Es ist möglich, daß auch individuelle Eigenschaften der Atome im Zusammenhang mit dem natürlichen System der Elemente wirk-

sam sind. LENARD (*1*) gibt an, daß die Zahl der Stöße, die erfolgen müssen, um eine mittlere Bahnablenkung der Elektronen von 10° herbeizuführen, folgende Werte besitzt:

Bei einer Geschwindigkeit von 0,92 Lichtgeschwindigkeit für
H_2 450 000, Al 53 000, Au 4300;
bei einer Geschwindigkeit von 0,35 Lichtgeschwindigkeit für
H_2 1600, Al 160, Au 33[1]).

Diese Zahlen sagen, daß bei sehr großen Elektronengeschwindigkeiten die Elektronen beim Zusammenstoßen mit den Atomen ihre Richtung kaum ändern. Mit kleiner werdender Geschwindigkeit werden die Ablenkungen häufiger und größer. Faßt man diese Erfahrungen zusammen, so ergibt sich, daß der Wirkungsquerschnitt der Atome von einem sehr kleinen Wert bei großen Geschwindigkeiten mit sinkender Geschwindigkeit anwächst. Man kann dieses Resultat auch so ausdrücken, daß die Atome für immer rascher werdende Elektronen durchlässiger werden. Dieses Verhalten hat bekanntlich schon 1903 LENARD zu der Annahme geführt, die einen wesentlichen Schritt in der Richtung der heutigen Atomtheorie bedeutet, daß sowohl die negative als auch die positive Elektrizität im Atom auf sehr kleine Räume konzentriert sei. Mit immer kleiner werdender Geschwindigkeit schien nach den bis zum Jahre 1921 vorliegenden Ergebnissen der Wirkungsquerschnitt sich etwa dem gaskinetischen Querschnitt des Atoms zu nähern, und bei den kleinsten Geschwindigkeiten unterhalb einiger Volt konstant zu bleiben.

Bei Messungen des Wirkungsquerschnitts für kleine Geschwindigkeiten erhielten nun C. RAMSAUER (*10*) und gleichzeitig H. F. MAYER (*11*) in den leichten Edelgasen ein ganz unerwartetes und sehr überraschendes Resultat. Während sie für Wasserstoff und Stickstoff den oben skizzierten Verlauf des Wirkungsquerschnitts in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit bestätigten, ergab sich in Helium, Neon, vor allem besonders stark ausgeprägt im Argon mit sinkender Geschwindigkeit wieder ein Ansteigen des Wirkungsquerschnitts bis zu einem Maximum, das ein Vielfaches des gaskinetischen Wertes ergibt. Im weiteren Verlauf sinkt der Wirkungsquerschnitt bis zu der kleinsten untersuchten Geschwindigkeit von 0,75 Volt weit unter den gaskinetischen Wert. Im Anschluß an diese Arbeiten sind von verschiedenen Seiten Untersuchungen in der gleichen Richtung vorgenommen worden, die zu einer Bestätigung und Erweiterung dieser Ergebnisse geführt haben. Von den dabei angewandten Methoden möchten wir nur die von RAMSAUER benutzte ausführlich beschreiben, die bei weitem die zuverlässigste und einwandfreieste ist, während wir die — mit der

[1]) Die Stoßzahlen sind berechnet unter Benutzung der — etwa aus der inneren Reibung folgenden — gaskinetischen Atomquerschnitte.

Ramsauerschen Methode mehr oder weniger verwandten — von H. F. Mayer, G. Hertz (*12*) und R. Minkowski und H. Sponer (*13*) und die mehr indirekte Methode von Townsend und Bailey (*14*) nur kurz skizzieren.

Die Ramsauersche Methode besteht in einer direkten Messung der Intensität, die ein Elektronenbündel nach Durchlaufen zweier verschieden langer Wege noch besitzt. Die Elektronen werden lichtelektrisch an einer Zinkplatte Z (siehe Abb. 1) ausgelöst und durch ein Magnetfeld auf einen kreisförmigen Weg gezwungen, der durch eine Anzahl Blenden geometrisch festgelegt ist. Die gewünschte Geschwindigkeit der Elektronen wird durch eine zwischen Zinkplatte und erste Blende gelegte Spannung erzeugt und das Magnetfeld passend gewählt. Nach Durchlaufen der Kreisbahn bis Blende B_5 treten die Elektronen in einen Auffangkäfig A_1, aus dem sie nach Durchlaufen eines Viertelkreises in einen zweiten Auffangkäfig A_2 gelangen können. Es werden nun elektrometrisch die Zahlen der Elektronen gemessen, die in beide Auffangkäfige zusammen und die nur in den letzten Auffangkäfig eintreten. Die Differenz beider Zahlen ergibt dann den Intensitätsverlust, der beim Durchlaufen des Viertelkreises im ersten Auffangkäfig eintritt; dieser kann auch direkt gemessen werden, indem man die Zahl der im ersten Käfig allein aufgefangenen Elektronen feststellt. Da jedes Elektron, das eine Richtungs- oder Geschwindigkeitsänderung erfährt, aus der durch die Blenden festgelegten Kreisbahn entfernt wird, gibt der Intensitätsverlust die Gesamtzahl der Elektronen an, die auf dem seiner Länge nach bekannten Wege im ersten Auffangkäfig ihre Richtung oder Geschwindigkeit geändert haben. Mit Hilfe des Exponentialgesetzes für die Absorption, das für diese Anordnung streng gilt, läßt sich unmittelbar die freie Weglänge und daraus bei bekanntem Druck des untersuchten Gases der gesamte wirksame Querschnitt des Atoms berechnen.

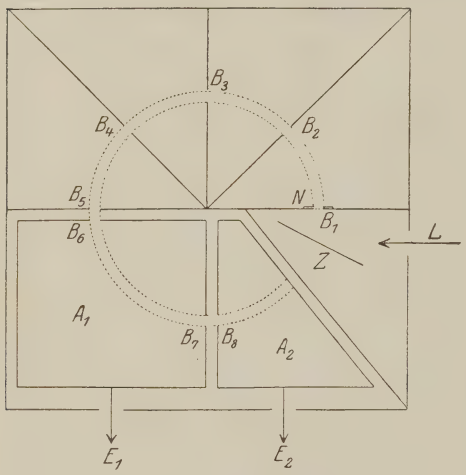


Abb. 1 (nach Ramsauer).

H. F. Mayer benutzt ein von einem Glühdraht ausgehendes Elektronenbündel, das durch Blenden begrenzt ist; dieses fällt nach Durchlaufen einer Strecke im Gase in einen Käfig, der im Vakuum verschieb-

bar ist, so daß die Länge der durchlaufenen Strecke veränderlich ist. Auch hier wird der Intensitätsverlust bei einer bekannten Änderung des Weges gemessen und daraus der Wirkungsquerschnitt berechnet. G. Hertz läßt die von einem Glühdraht ausgehenden Elektronen in einen Kasten eintreten, dessen eine Seitenwand aus Drahtnetz besteht, und mißt die Zahl der Elektronen, die nach elastischen Reflexionen an Gasatomen seitlich herausgelangen; diese Zahl hängt nur ab von der freien Weglänge. Es werden die Drucke festgestellt, bei denen die Zahlen der heraustretenden Elektronen, also die freien Weglängen in verschiedenen Gasen gleich sind. Die Wirkungsquerschnitte verhalten sich dann umgekehrt wie die Drucke. Diese Methode gestattet also nur relative Messungen. Die von R. Minkowski und H. Sponer angegebene Methode eignet sich nur zum qualitativen Nachweis einer Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit. Man beschleunigt Elektronen zwischen einem Glühdraht und einem ihn eng umgebenden Netz und mißt die nach Durchlaufen eines feldfreien Raumes auf einen Auffänger gelangende Elek-

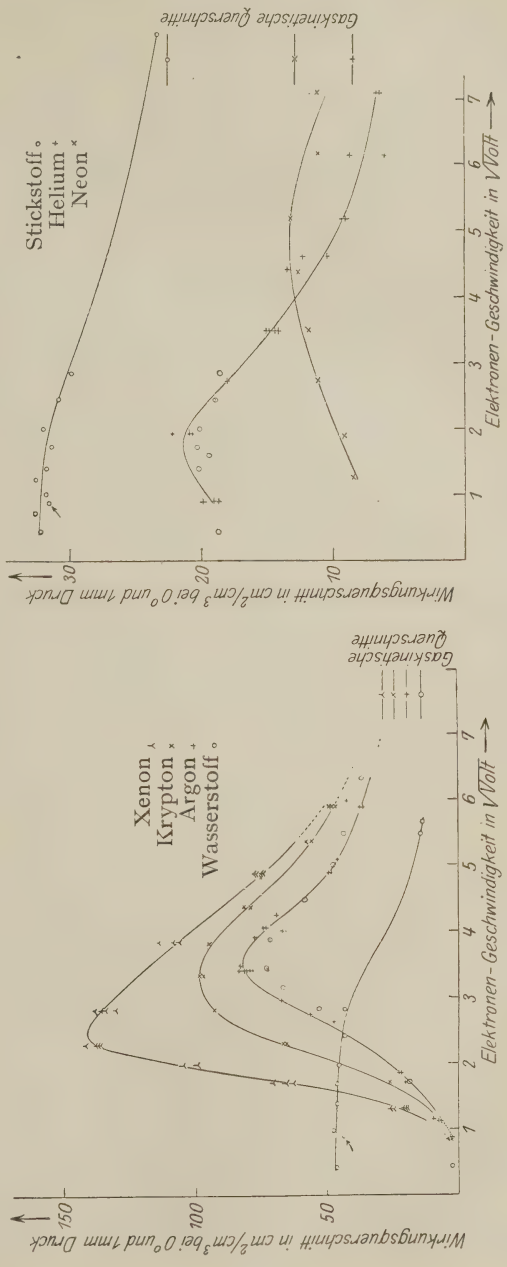


Abb. 2 (nach Ramsauer).

tronenzahl. Die Stromspannungskurve muß dann bei konstanter freier Weglänge und Fehlen unelastischer Stöße zunächst nach dem $V^{3/2}$-Gesetz ansteigen und nach erreichter Sättigung konstant bleiben. Jede Abweichung von diesem Verlauf beweist bei Geschwindigkeiten, bei denen noch keine unelastischen Stöße auftreten, eine Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit. Townsend und Bailey messen die Verbreiterung eines lichtelektrisch ausgelösten Elektronenbündels und seine Ablenkung im Magnetfeld und bestimmen daraus die mittlere Geschwindigkeit der ungeordneten Bewegung der Elektronen und ihrer Fortschreitungsgeschwindigkeit im elektrischen Felde. Die Ergebnisse lassen sich zur Berechnung der freien Weglänge der Elektronen benutzen.

Die in den Arbeiten aller dieser Autoren am häufigsten untersuchten Stoffe sind die Edelgase, für die die Resultate aller Forscher qualitativ übereinstimmen. Als die besten Werte dürfen wohl die von Ramsauer gemessenen gelten, die in der Abb. 2 wiedergegeben sind, in der für alle Edelgase die Querschnittssumme pro ccm, d. h. die reziproke freie Weglänge als Funktion der Geschwindigkeit eingetragen ist. Wie man sieht, ist bei allen Edelgasen der Verlauf des Wirkungsquerschnitts der gleiche; mit sinkender Geschwindigkeit wird zuerst ein Maximum des Wirkungsquerschnitts erreicht, das ein Mehrfaches des gaskinetischen Querschnitts beträgt, dann folgt ein starkes Abnehmen bis zu Werten, die bei Argon, Krypton und Xenon den gaskinetischen Querschnitt weit unterschreiten. Bei Ne, A, Kr und Xe rückt die Lage des Maximums mit größerem Atomgewicht zu kleineren Geschwindigkeiten, seine absolute Höhe steigt dabei an. Lage des Maximums bzw. Größe der maximalen Wirkungsquerschnittssumme pro ccm sind bei 0° und 1 mm Druck für

He	3,2	Volt	bzw.	21	cm²
Ne	25	,,	,,	13	,,
A	13,2	,,	,,	82	,,
Kr	11,3	,,	,,	98	,,
Xe	6,4	,,	,,	141	,,

He fällt mit einem Maximum von 21 cm² bei 3,2 Volt aus der Reihe der anderen Edelgase heraus, bei denen, wie die oben stehenden Zahlen zeigen, auch kein einfacher Zusammenhang zwischen Lage oder Höhe des Maximums und Atomgewicht oder Ordnungszahl besteht. Ein ähnliches Verhalten des Wirkungsquerschnitts ist nach Messungen von R. Minkowski (*15*) bei Cd und Hg anzunehmen, doch scheint hier die Abnahme erst bei den kleinsten Geschwindigkeiten merklich zu werden. In CO_2 fand H. F. Mayer wieder einen bei den kleinsten Geschwindigkeiten konstanten Wert des Wirkungsquerschnittes. Noch nicht endgültig geklärt erscheint die Lage beim Wasserstoff. Hier sprechen die Werte von H. F. Mayer und Ramsauer, die sich recht gut mit

älteren Werten von LENARD (*1*) und ROBINSON (*16*) zu einer glatten Kurve zusammenschließen, dafür, daß der Wirkungsquerschnitt von etwa 4 Volt ab nach unten mit dem Vierfachen des gaskinetischen Wertes konstant bleibt. TOWNSEND und BAILEY finden andererseits ein flaches Maximum des Wirkungsquerschnittes bei etwa 4 Volt. Neuerdings hat GLOCKLER (*17*) Messungen in Methan mit der von den Verfassern angegebenen Methode veröffentlicht, während BRODE (*18*) das Methan nach der RAMSAUERschen Methode untersucht hat. Aus diesen Arbeiten ergibt sich, daß auch CH_4 für langsame Elektronen starke Durchlässigkeit zeigt. Stickstoff ist von H. F. MAYER und C. RAMSAUER mit übereinstimmendem Resultat untersucht worden. Aus ihren Messungen ergibt sich ein von 4 Volt nach kleineren Geschwindigkeiten hin konstanter Wert des Wirkungsquerschnitts, der etwas größer als der gaskinetische ist. GLOCKLER hat im Gegensatz dazu bei Messungen mit der von den Verfassern angegebenen Methode in Stickstoff Kurven erhalten, die die Möglichkeit zulassen würden, daß auch hier eine Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Geschwindigkeit bei kleinsten Geschwindigkeiten vorliegt. Auch BRODE erhält für Stickstoff eine anscheinend komplizierte Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit. Daher kann man das Verhalten von Stickstoff langsamen Elektronen gegenüber noch nicht als völlig geklärt betrachten.

Die bei den Edelgasen erhaltenen Resultate legen den Gedanken nahe, daß mit abnehmender Geschwindigkeit der Wirkungsquerschnitt immer weiter abnimmt, daß also Elektronen mit nicht merklich von Null verschiedener Geschwindigkeit beim Zusammentreffen mit einem Atom dieses ohne Ablenkung durchqueren. H. SPONER (*19*) ist bei Messungen in den schweren Edelgasen in der Tat zu dem Ergebnis gelangt, daß der Wirkungsquerschnitt mindestens bis zu Elektronengeschwindigkeiten von 0,1—0,2 Volt ständig weiter abnimmt. Andererseits haben TOWNSEND und BAILEY ein Minimum des Wirkungsquerschnitts bei etwa 0,4 Volt in A gefunden; es ist jedoch bei ihrer Methode gerade bei den kleinsten Geschwindigkeiten eine Störung durch Raumladungswirkung zu erwarten, die einen Anstieg des Wirkungsquerschnitts vortäuschen kann. Es liegt also selbst bei vorsichtiger Beurteilung der Ergebnisse kein Grund gegen die Annahme vor, daß der Wirkungsquerschnitt bei den kleinsten Geschwindigkeiten seinen kleinsten Wert annimmt.

Die prinzipielle Bedeutung der Abnahme des Wirkungsquerschnitts bei kleinen Geschwindigkeiten bis auf Beträge, die weit unterhalb des gaskinetischen Querschnitts liegen, ist, daß der Zusammenstoß auch bei kleinsten Geschwindigkeiten einen Durchgang des Elektrons durch das Atom mit mehr oder weniger großer Beeinflussung bedeutet. Diese Anschauung bewährt sich auch bei den Ergebnissen,

die amerikanische Forscher neuerdings bei der Untersuchung der Reflexion von Kathodenstrahlen an festen Oberflächen erhalten haben.

Beschießt man eine Metallplatte mit Elektronen, so gehen von dieser Platte, wie zuerst Austin und Starke (*20*) 1902 gezeigt haben, wieder Elektronen aus. Die Untersuchung dieser Erscheinung kann in der Weise erfolgen, daß man das Kathodenstrahlbündel abwechselnd in einen Auffangkäfig und auf die Metallplatte auffallen laßt. Dann ergibt der Strom zum Auffangkäfig die Gesamtzahl der einfallenden Elektronen, der Strom zur Platte diese Zahl, vermindert um die Zahl der von der Platte ausgehenden Elektronen. Eine andere Möglichkeit ist die, daß man der untersuchten Platte einen Auffangkäfig gegenüberstellt, in dem dann die zurückgehenden Elektronen direkt zur Messung gelangen. Bringt man diesen Auffänger drehbar an, so läßt sich die Richtungsverteilung der von der Platte ausgehenden Elektronen untersuchen. Die Geschwindigkeitsverteilung dieser Elektronen kann man in beiden Fällen so untersuchen, daß man durch Anlegen eines variablen elektrischen Feldes alle Elektronen mit Geschwindigkeiten unterhalb eines gewissen Wertes am Verlassen der Platte hindert. Lenard (*1*) hat gezeigt, daß bei großer Geschwindigkeit der Primärelektronen die Geschwindigkeit der großen Mehrzahl der von der Platte ausgehenden Elektronen bedeutend kleiner als die Primärgeschwindigkeit ist. Diese langsamen Sekundärelektronen sind bei unelastischen Zusammenstößen der Primärelektronen mit den Metallatomen freigemacht. Ihr Auftreten erfolgt ebenso wie bei den zur Ionisierung und Anregung führenden unelastischen Stößen in Gasen erst, wenn die Primärgeschwindigkeit einen bestimmten Wert überschreitet. A. Gehrts konnte dann zeigen, daß auch unterhalb dieser kritischen Primärgeschwindigkeit Elektronen von der Platte ausgehen, und zwar solche, deren Geschwindigkeit nicht merklich verschieden ist von der Primärgeschwindigkeit. Untersuchungen über dieses Gebiet sind später von verschiedenen Seiten unternommen worden und haben mancherlei Aufschlüsse ergeben, jedoch haben erst die neuesten Untersuchungen von Farnsworth (*21*) und Davisson und Kunsman (*22*) volle Klarheit gebracht, und scheinen endgültig das Auftreten und den Verlauf der Reflexion an festen Oberflächen festgestellt zu haben.

Farnsworth gelang es nachzuweisen, daß die reinen Eigenschaften der Metalloberfläche selbst dann noch nicht zur Beobachtung kommen, wenn die benutzte Metallplatte sorgfältig gereinigt und der ganze Apparat zur Entfernung von Gasschichten unter stundenlangem Erhitzen auf 400° hoch evakuiert wird, sondern erst, wenn die Metallplatte beim Evakuieren längere Zeit auf helle Rotglut gebracht wurde. Es ergab sich, daß bei Nickel bei einer Primärgeschwindigkeit von 0,2 Volt in merklichem Maße reflektierte Elektronen aufzutreten beginnen, deren Zahl bis etwa 4 Volt im Verhältnis zum Primärstrom stark ansteigt,

um dann bis 8,6 Volt konstant zu bleiben. Bei dieser Primärgeschwindigkeit setzt scharf die Aussendung von Sekundärelektronen ein, deren Zahl mit steigender Primärgeschwindigkeit beständig anwächst. Daneben aber konnte FARNSWORTH sicherstellen, daß mindestens bis zu einer Primärgeschwindigkeit von 110 Volt in kleiner Zahl Elektronen mit der nahezu unverminderten Primärgeschwindigkeit, also reflektierte, von der Platte ausgehen. DAVISSON und KUNSMAN haben gleichzeitig unter ähnlich reinen Bedingungen das Auftreten solcher schneller reflektierter Elektronen bis zu Primärgeschwindigkeiten von 1500 Volt an Platten aus Platin, Magnesium, Aluminium und Nickel beobachtet, und bei der Untersuchung der Richtungsverteilung dieser reflektierten Elektronen sehr interessante Resultate erhalten. Sie lassen ein enges

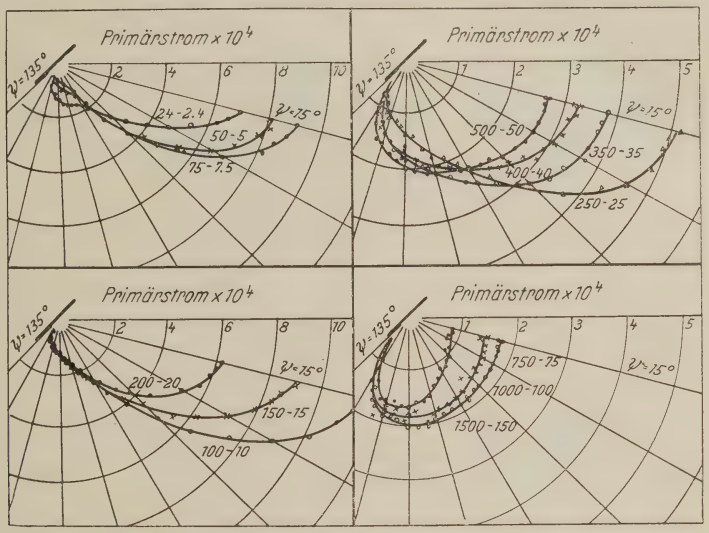


Abb. 3. Richtungsverteilung der an Mg reflektierten Elektronen. (Aus Physical. Review Bd. 22, 250, 1923.)

Elektronenbündel, meist unter einem Winkel von 45°, auf die jeweils untersuchte Metallplatte fallen, und messen nun die Anzahl der von der Platte mit mehr als $^9/_{10}$ der Primärgeschwindigkeit ausgehenden Elektronen in verschiedenen Richtungen (15—135°) zur Einfallsrichtung. Die so erhaltenen Richtungsverteilungskurven scheinen nun durchaus charakteristisch für die Zugehörigkeit des untersuchten Metalls zu einer bestimmten Periode des periodischen Systems zu sein. Bei Al und Mg ist diese Kurve von gleicher Art. Bei Mg (Abb. 3), das besonders eingehend untersucht ist, zeigt die Richtungsverteilung bei Primärgeschwindigkeiten bis 500 Volt einen Verlauf, der auf ein Maximum in der Einfallsrichtung schließen läßt, bei größeren Geschwindigkeiten verschiebt sich das Maximum bis zu 90°. Bei Ni tritt zu diesem Maximum ein seit-

liches Maximum dazu, dessen Richtung von der Primärgeschwindigkeit in der Weise abhängt, daß sie bei 200 Volt einen Winkel von 70° mit der Einfallsrichtung bildet, während bei größeren und kleineren Geschwindigkeiten der Winkel größer ist. Bei Pt (Abb. 4), das bis etwa 250 Volt Primärgeschwindigkeit nur ein Maximum in der Einfallsrichtung erkennen läßt, treten bei größeren Geschwindigkeiten immer deutlicher mehrere Maxima hervor. Zwischen 500 und 1000 Volt werden vier Maxima gefunden, eines in der Einfallsrichtung und drei in einem Winkelbereich von 15—135° zur Einfallsrichtung, also zwei seitliche Maxima mehr als bei Ni.

Vergleicht man die Zahl der Maxima bei den verschiedenen untersuchten Stoffen mit der Zahl der Elektronengruppen, die in den be-

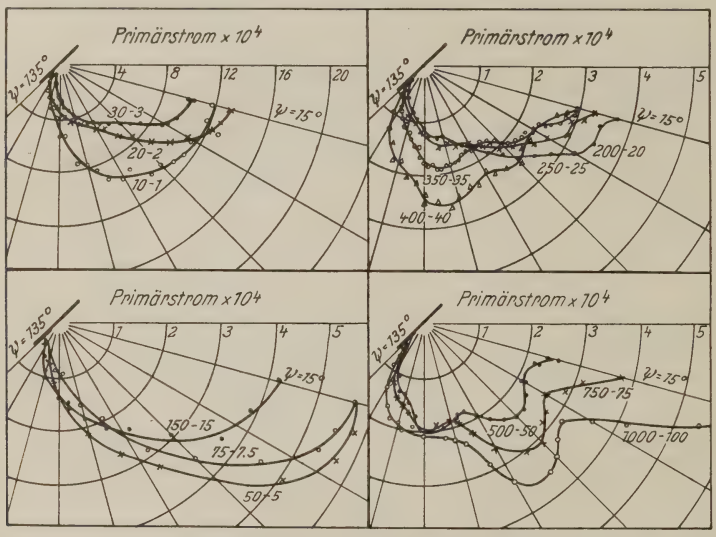


Abb. 4. Richtungsverteilung des an Pt reflektierten Elektronen. (Aus Physical. Review Bd. 22, 248, 1923.)

treffenden Atomen nach der Bohrschen Theorie des Atombaues vorhanden sind, so sieht man, daß die Zahl der Maxima jeweils um zwei kleiner ist als die Zahl der Elektronengruppen. Das legt den Gedanken nahe, diese Resultate mit einem geeignet idealisierten Atommodell abzuleiten unter der Annahme, daß die schnellen reflektierten Elektronen in ein Atom eindringen und es ohne merklichen Energieverlust wieder verlassen können. Setzt man die Gültigkeit der Elektrodynamik für die Beschreibung der Bewegung des Elektrons in einem Atom voraus, so erfährt ein Elektron in dem Feld eines Atoms eine Ablenkung unter der Wirkung der elektrostatischen Anziehung zwischen Kern und Elektron und gleichzeitig einen Energieverlust durch Ausstrahlung infolge der Beschleunigung. Dieser Energieverlust wird um so größer, je mehr das Elek-

tron aus seiner Bahn abgelenkt wird. Bei hinreichend großer Geschwindigkeit der Elektronen wird nur eine sehr kleine Anzahl von Elektronen, deren Bahn genügend dicht am Kern vorbeiführt, einen merklichen Energieverlust erfahren, so daß man von dem hier praktisch bedeutungslosen Energieverlust durch Ausstrahlung wird absehen können, ohne eine wesentliche Beeinflussung des Resultats befürchten zu müssen. Bei kleinen Geschwindigkeiten wird dagegen der Energieverlust immer beträchtlicher, bis er zuletzt unterhalb einer vom Kernabstand der Anfangsrichtung des Elektrons abhängigen Geschwindigkeit die kinetische Energie des Elektrons übersteigt. Dann kann das Elektron das Atom nicht mehr verlassen, es muß sich auf einer Bahn bewegen, die sich immer mehr dem Kern nähert, und schließlich in den Kern geraten. Diese Folgerung steht sichtlich in offenem Widerspruch gegen die Erfahrung. Es ist also von vornherein zu erwarten, daß unter Voraussetzung der Gültigkeit der Elektrodynamik eine Beschreibung der Vorgänge bei kleinen Geschwindigkeiten nicht zu erzielen ist, und daß es nötig sein wird, Einschränkungen der Elektrodynamik zu treffen, um mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu kommen. Solche Einschränkungen sind von F. Hund bei der theoretischen Deutung der Ramsauerschen Ergebnisse vorgenommen worden. Hierauf soll weiter unten ausführlich eingegangen werden, wogegen bei der folgenden Besprechung des Verhaltens schnellerer Elektronen von dem Einfluß der Ausstrahlung abgesehen wird.

Davisson und Kunsman ersetzen das Atom durch ein Modell, das aus einem Kern mit der Ladung E und einer einzigen Schale mit der Ladung $-E$ und dem Radius ϱ besteht. Dann wird die Intensität, die in einer Richtung mit dem Winkel ψ zur Einfallsrichtung zurückgeht, wenn pro sec und qcm N Elektronen mit der Geschwindigkeit V (in e. st. E.) auffallen:

$$J_\psi = N\varrho^2\left(\frac{2\beta - 1}{(2\beta-1)^2(1+\cos\psi)+(1-\cos\psi)}\right)^2,$$

wo $\beta = \frac{V\varrho}{E}$ ist. Diese Richtungsverteilung (siehe Abb. 5) zeigt also ein Maximum in der der Einfallsrichtung entgegengesetzten Richtung $\psi = 0$, solange $\beta < 1$ ist. Wird $\beta > 1$, so liegt ein Maximum in der Einfallsrichtung, d. h. aber, daß bei großen Geschwindigkeiten die geringen Ablenkungen am häufigsten sind. Sie überwiegen um so mehr, je größer die Geschwindigkeit und je kleiner die Kernladung ist. Das ist aber gerade das von Lenard erhaltene Resultat, das wir auf S. 71 bereits angegeben haben. Vergleichen wir die dort angegebenen Zahlen mit der aus der obigen Formel berechneten mittleren Ablenkung für eine Durchquerung, die sich bei genügend großen Geschwindigkeiten ($\beta \gg 1$) proportional $\frac{E^2}{V^2}$

ergibt, so ist von vornherein keine quantitative Übereinstimmung zu erwarten. Insbesondere wird die Abhängigkeit von der wahren Kernladung schwächer als quadratisch sein, weil nur ein Teil der Elektronen so tief in das Atom eindringt, daß er in das Gebiet der ungeschwächten Kernladung gerät, und auch dieser Teil durchläuft zunächst Gebiete, in denen die Kernladung durch die Elektronen des Atoms mehr oder weniger abgeschirmt ist. In der Tat zeigen die Lenardschen Werte eine noch etwas schwächer als lineare Abhängigkeit von der wahren Kernladung. Ebenso muß die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit in Wirklichkeit schwächer als quadratisch sein, und zwar um so mehr, je größer die wahre Kernladung ist. Das läßt sich daraus am einfachsten ersehen, daß bei großer Kernladung im Innern $\frac{V\varrho}{E}$ noch so klein sein kann, daß das Maximum der Richtungsverteilung in die der Einfallsrichtung entgegengesetzte Richtung fällt, während für die äußeren Teile $\frac{V\varrho}{E}$ schon so groß ist, daß die kleinen Ablenkungen überwiegen. In der Tat verhalten sich die Quadrate der Voltgeschwindigkeiten in den beobachteten Zahlen rund wie 1 : 500, während die Durchquerungszahlen bei H_2 etwa wie 1 : 300, Al 1 : 400 und Au 1 : 140 sich verhalten. Am besten ist die Übereinstimmung bei Al, wo auch das der Rechnung zu Grunde gelegte Modell der Wirklichkeit am nächsten kommen sollte.

Will man nun, wie es Davisson und Kunsman getan haben, die experimentell gefundenen Richtungsverteilungskurven mit den berechneten quantitativ vergleichen, so ist zu berücksichtigen, daß die gemessenen Kurven nicht rein die Wirkung der Streuung in einem einzelnen Atom wiedergeben, weil ein Teil der Elektronen seine Ablenkung auf einem längeren Weg bei mehreren Zusammenstößen erhalten haben wird. Der Einfluß dieser Störung muß am schwächsten sein in der Richtung senkrecht zur Oberfläche der Metallplatte, am stärksten in der Richtung der Platte, in der auch stets die Intensität 0 gemessen wird. Da dieser Fehler symmetrisch zur Normalen der Platte verlaufen muß, wird man erwarten, daß das Verhältnis der Intensitäten in Richtungen, die nach entgegengesetzten Seiten um gleiche Winkel vom Einfallslot abliegen, nur wenig verfälscht ist, und deshalb dieses Verhältnis mit dem aus der Formel berechneten vergleichen. Man sieht zunächst beim unmittelbaren Vergleich der experimentellen (Abb. 3) und theoretischen (Abb. 5) Verteilungskurven, daß das allgemeine Verhalten durchaus gleichartig ist, bis auf einen Buckel in den gemessenen Kurven, der bei Geschwindigkeiten bis zu 100 Volt im Winkelbereich von $\psi < 60°$ hervortritt und bei größeren Geschwindigkeiten verschwindet. Die gemessenen Kurven zeigen bei kleinen Geschwindigkeiten zunächst ein Maximum in der Richtung $\psi = 0$, das mit wachsender Geschwindigkeit anfangs ausgeprägter wird und dann abnimmt, bis schließlich die In-

tensität in der Richtung $\psi = 0$ schwächer wird als in der Richtung $\psi = 90°$. Der in der oben skizzierten Weise durchgeführte genauere Vergleich ergibt zwar zunächst nur eine qualitative Übereinstimmung. Eine einigermaßen quantitative Übereinstimmung läßt sich jedoch erzielen, sobald man annimmt, daß die wahre Geschwindigkeit der Elektronen beim Eindringen in die Schale größer ist als die Primärgeschwindigkeit. Man kann, um dies zu erklären, annehmen, daß die Schale die Ladung des Kernes nicht vollkommen kompensiert, so daß ein äußeres Feld übrigbleibt, in dem die Elektronen eine zusätzliche Geschwindigkeit erhalten. Nach Bohr (*23*) besteht das Mg-Atom aus einem Kern mit der Ladung $+12\,e$, zwei K-Elektronen, acht L-Elektronen und zwei Valenzelektronen in der M-Gruppe. Daß ein positiver Kern mit einer Schale nur ein sehr roher Ersatz für das wirkliche Atom sein kann, leuchtet ohne weiteres ein. Um aber trotzdem den quantitativen Vergleich zu ermöglichen, wird man den Kern des Atoms zusammen mit den K-Elektronen im Modell durch einen Kern mit der effektiven Ladung $+10\,e$ ersetzen, und annehmen, daß die eindringenden Elektronen ihre zusätzliche Geschwindigkeit im Gebiet zwischen L- und M-Elektronen erhalten. Führt man nun in dieser Weise den Vergleich durch, so erhält man als Besetzung der Schale des Modells sechs Elektronen in einem Abstand von $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ cm vom Kern, während sich vier Elektronen weiter außen befinden müssen. Der Abstand ist von der richtigen Größenordnung, auch die Abweichung der Besetzungszahlen von der wirklichen Verteilung der Elektronen auf die Gruppen ist nicht so groß, daß sie zu Bedenken Anlaß gibt, zumal einerseits das Modell ein außerordentlich roher Ersatz für das Atom ist und andererseits die Beobachtungen nicht rein die streuende Wirkung eines einzelnen Atoms wiedergeben. Jedenfalls ist die Übereinstimmung zwischen der beobachteten Streuung und der modellmäßig zu erwarteten schon hinreichend, um die Annahme zu rechtfertigen, daß die Mehrzahl der von Davisson und Kunsman beobachteten Elektronen solche sind, die ihre Ablenkung beim Durchqueren eines einzelnen Atoms erhalten haben. Der obenerwähnte Bukkel kann erklärt werden, wenn man bedenkt, daß eine Anzahl Elektronen nur in dem Feld außerhalb der hauptsächlich wirksamen Schale

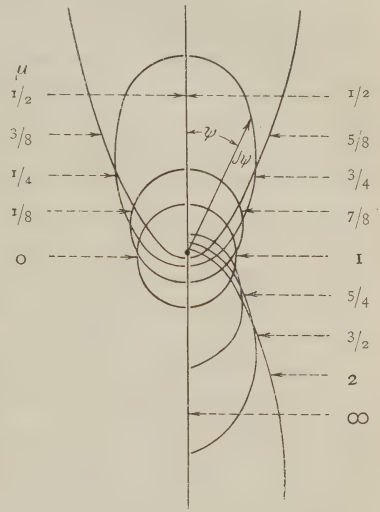


Abb. 5 (aus Physical. Review Bd. 21, 642, 1923).

abgelenkt werden muß. Diese Elektronen müssen bei einem bestimmten Winkel plötzlich zu der hauptsächlichen Verteilung hinzutreten und von da ab nach größeren Winkeln, d. h. kleineren Ablenkungen, hin bemerkbar sein, weil von einer bestimmten Ablenkung an alle Elektronen in die hauptsächliche Schale eindringen müssen. In der Tat scheint der Buckel bei einem von der Geschwindigkeit abhängenden Winkel ziemlich scharf einzusetzen. Da auch diese Abhängigkeit von der Geschwindigkeit befriedigend mit der modellmäßig zu erwartenden übereinstimmt, ist es wohl ziemlich sicher, daß der Buckel ein weiteres und direktes Anzeichen für die Existenz der Valenzelektronen in der M-Schale außerhalb der hauptsächlich für die Streuung wirksamen L-Schale ist. Ein Anzeichen für die Existenz der K-Elektronen ist in den Richtungsverteilungskurven nicht aufzufinden. Es muß dahingestellt bleiben, ob sich bei gesteigerter Genauigkeit doch noch Einzelheiten ergeben, die auf die K-Elektronen zurückzuführen sind. Die seitlichen Maxima bei Ni und Pt lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß hier mehrere Schalen deutlich wirksam sind. Sie entstehen dann genau wie der Buckel beim Magnesium dadurch, daß ein Teil der Elektronen nicht in eine innere Schale eintritt. Wie bei Mg werden auch hier die K-Schale nicht und die Valenzelektronen höchstens bei kleinen Geschwindigkeiten sich im Verlauf der Verteilungskurve bemerkbar machen. Dann muß die Zahl der Maxima übereinstimmen mit der um zwei verminderten Zahl der Elektronengruppen im Atom, wie es auch tatsächlich der Fall ist.

Über das Verhalten der Atome kleinsten Elektronengeschwindigkeiten gegenüber hat F. Hund (*24*) theoretische Überlegungen angestellt. Hier wird, wie schon oben erwähnt wurde, die Strahlung so merklich, daß die Elektronen unter Zugrundelegung der klassischen Gesetze von den Atomen dauernd eingefangen werden sollten. Es müssen daher irgendwelche Einschränkungen der Gültigkeit der Elektrodynamik vorliegen. Wenn man bedenkt, daß Rutherford bei der Untersuchung der Streuung von α-Strahlen das Coulombsche Gesetz bis zu einem Abstand von 10^{-12} cm vom Kern bestätigt fand, so liegt es nahe, zunächst anzunehmen, daß zwar die Gesetze der elektrostatischen Anziehung gültig bleiben, daß aber die Ausstrahlung viel geringer ist, als sich aus der Elektrodynamik ergibt, so daß der Energieverlust durch Ausstrahlung auch bei den langsamsten Elektronen vernachlässigt werden kann. Dann würden etwa die oben durchgeführten modellmäßigen Überlegungen auch hier anwendbar sein, und es ergäbe sich, daß für die langsamsten Elektronen beim Austritt aus dem Atom alle Richtungen gleich berechtigt wären, wie dies bei der elastischen Reflexion der Fall ist. Es wäre jedoch nicht möglich, daß eine große Zahl der Elektronen das Atom ohne jede merkliche Beeinflussung durchläuft, wie das zur Erklärung des von Ramsauer gefundenen Ef-

fektes erforderlich ist. Dagegen wäre es prinzipiell möglich, daß das Kraftfeld im Atom von solcher Art ist, daß die meisten Elektronen mit der Geschwindigkeit, bei der der Wirkungsquerschnitt ein Minimum hat, eine Ablenkung erfahren, die nahezu 2π oder 4π usw. beträgt, was zur Deutung des geringen Querschnitts genügen würde. Es ist zwar, wie F. Hund gezeigt hat, möglich, solche Kraftfelder anzugeben, es führt jedoch die Annahme solcher Kraftfelder zu Widersprüchen mit der Erfahrung in anderen Punkten. Vor allem ist nicht einzusehen, warum dieses spezielle Kraftfeld in allen schweren Edelgasen auftreten soll. Ferner ist die weitgehende Übereinstimmung der Größe und des Verlaufs des Wirkungsquerschnitts bei den nach verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen schwer verständlich. Würden sich die Ablenkungen, wie es bei dem speziellen Kraftfeld sein müßte, in der Nähe von 2π, 4π usw. häufen, so müßte der Betrag der Elektronen, die als unabgelenkt gemessen werden, stark von der Versuchsanordnung abhängen. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen z. B. R. Ramsauers und H. F. Mayers zeigt, daß eine stetige Anhäufung der Ablenkungswinkel um ausgezeichnete Werte bei einer bestimmten Geschwindigkeit nicht vorliegen kann, sondern daß ein Teil der Elektronen streng geradeaus läuft, ein anderer Teil dagegen Ablenkungen ohne Vorzugsrichtung erfährt. Das bedeutet aber, daß es sich um einen unstetigen Vorgang handelt, der nach der klassischen Elektrodynamik nicht zu verstehen ist. Auch ein Versuch von Zwicky (*25*), durch Berücksichtigung der Tatsache, daß das Feld im Atom in Wirklichkeit ein Wechselfeld und kein statisches Feld ist, zu einem Verständnis der hohen Durchlässigkeit für kleine Geschwindigkeiten zu gelangen, kann kaum als überzeugend angesehen werden. Es muß also die Einschränkung der Gültigkeit der Elektrodynamik, die in jedem Falle unvermeidlich ist, in tiefergreifender Weise erfolgen, als wir zunächst angenommen haben. Die Überlegungen, die F. Hund anstellt, lehnen sich an eine Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums von H. A. Kramers (*26*) an.

Es wird dabei angenommen, daß ein in das Kraftfeld eines Atoms eindringendes Elektron nicht, wie dies von der Elektrodynamik gefordert wird, unter Aussendung eines kontinuierlichen Spektrums aus seiner geradlinigen Anfangsbahn in eine geradlinige Endbahn abgelenkt wird, sondern daß die Ablenkungen als ein Quantenübergang aus einer geradlinigen Bahn auf eine andere geradlinige Bahn beschrieben werden können. Die Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden Bahnen wird nach der Beziehung $\Delta E = h\nu$ monochromatisch ausgestrahlt. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang soll höchstens so groß sein, daß für keine Frequenz eine größere Intensität auftritt, als dem nach der Elektrodynamik ausgestrahlten kontinuierlichen Spektrum entspricht. Die maximale Frequenz, die dabei ausgestrahlt werden kann, bestimmt sich aus der linearen Geschwindigkeit v des Elektrons nach der Gleichung

$h\nu = \frac{1}{2} m v^2$. Das wirklich ausgestrahlte Spektrum unterscheidet sich also von dem klassischen Spektrum dadurch, daß es bei einer bestimmten Frequenz abbricht. Das auf diese Weise fortfallende Stück des klassischen Spektrums wird um so größer, je kleiner die Geschwindigkeit des Elektrons wird. Infolgedessen wird die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit schnell klein gegen eins, da bei kleinen Geschwindigkeiten der überwiegende und energiereichste Teil des klassischen Spektrums nicht zur Ausstrahlung kommt. Es wird ein großer Teil der langsamen Elektronen beim Zusammenstoß überhaupt nicht strahlen. Außer diesen Annahmen, die eine konsequente Anwendung des Bohrschen Korrespondenzprinzips darstellen, wird nun folgendes angenommen: Alle Elektronen, die keinen Übergang erfahren, werden beim Durchqueren eines Atoms überhaupt nicht beeinflußt und laufen infolgedessen mit unveränderter Geschwindigkeit in ihrer Anfangsrichtung weiter. Mit diesen Voraussetzungen erhält man, wie eine Näherungsrechnung zeigt, für die Geschwindigkeiten, bei denen eine hohe Durchlässigkeit vorhanden ist, jedenfalls die richtige Größenordnung. Außerdem ergibt sich im Einklang mit der Erfahrung, daß Elektronen, die einige Volt durchlaufen haben, bei Zusammenstößen schon so wenig Energie ausstrahlen, daß dieser Betrag zu vernachlässsigen ist gegenüber dem, der nach den Gesetzen des elastischen Stoßes auf die Translationsbewegung des Atoms übergeht. Die große Durchlässigkeit müßte hiernach stets vorhanden sein, sobald die langsamsten Elektronen in den Anziehungsbereich des Kernes kommen, und das Gebiet großer Durchlässigkeit müßte um so breiter sein, je größer die Kernladung ist. Diese beiden Forderungen sind offenbar nicht erfüllt. Nun ist es sicher nicht erlaubt, die abstoßende Wirkung vollkommen zu vernachlässigen, die die Elektronen im äußeren Teil des Atoms auf das ankommende Elektron ausüben. Man wird erwarten müssen, daß diese Störung bei symmetrisch gebauten Atomen am kleinsten, bei unsymmetrisch gebauten Molekülen am größten ist. Damit würde in Einklang stehen, daß die Durchlässigkeit am stärksten bei den schweren Edelgasen ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Zusammenstöße von Elektronen mit Atomen trotz Gültigkeit des Energie- und Impulssatzes völlig unmechanisch verlaufen und anscheinend nur nach den Gesetzen der Quantentheorie beschrieben werden können. Dies gilt nicht nur für die sog. unelastischen Stöße, die an den getroffenen Atomen Quantensprünge anregen, sondern auch für die sog. elastischen Stöße, bei denen die stoßenden Elektronen in das Innere des getroffenen Atoms eindringen und dort unter der Einwirkung der Kernladung Ablenkungen erfahren, die zwar bei großen Geschwindigkeiten ohne Zuhilfenahme der Quantentheorie anscheinend ausreichend beschrieben werden können, aber bei sehr kleinen Geschwindigkeiten vollkommen von den mechanisch zu erwartenden abweichen.

Literaturverzeichnis.

1. P. Lenard: Ann. der Physik **12**, 714, 1903; **12**, 449, 1903; **8**, 149, 1902; 2, 359, 1900.
   — Derselbe: Quantitatives über Kathodenstrahlen, 1918.
2. J. Franck: Zeitschr. f. Physik **5**, 428, 1921.
3. — und G. Hertz: Verh. d. dtsch. physik. Ges. **16**, 457 u. 512, 1914.
4. O. Klein und S. Rosseland: Zeitschr. f. Physik **4**, 46, 1921.
5. J. Franck: Zeitschr. f. Physik **9**, 259, 1922.
6. Holst u. Oosterhuis: Physica **4**, 42, 1924.
7. A. H. Fowler: Phil. Mag. **47**, 257, 1924.
8. A. Gehrts: Diss. Berlin und Ann. d. Physik **36**, 995, 1911.
9. J. Franck und G. Hertz: Verh. d. dtsch. physik. Ges. **15**, 379, 1913.
10. C. Ramsauer: Ann. d. Physik **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921; **72**, 345, 1923. — Derselbe: Phys. Zeitschr. **21**, 576, 1920; **22**, 613, 1921. — Derselbe: Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **19**, 345, 1923.
11. H. F. Mayer: Ann. d. Physik. **94**, 451, 1921.
12. G. Hertz: Physica **2**, 87, 1922. — Derselbe: Proc. Amsterdam **25**, 90, 1922.
13. R. Minkowski und H. Sponer: Zeitschr. f. Physik **15**, 399, 1923.
14. J. S. Townsend and V. H. Bailey: Phil. Mag. (6) **44**, 1033, 1922; **42**, 873, 1921; **43**, 593 u. 1127, 1922; **46**, 657, 1923.
15. R. Minkowski: Zeitschr. f. Physik **18**, 258, 1923.
16. J. Robinson: An. d. Phys. **31**, 769, 1910.
17. Glockler: Proc. Nat. Acad. America **10**, 155, 1924.
18. R. Brode: Phys. Rev. **23**. 664, 1924.
19. H. Sponer: Zeitschr. f. Physik **18**, 249, 1923.
20. Austin und Starke: Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **4**, 106, 1902.
21. Farnsworth: Phys. Rev. **20**, 358, 1922.
22. C. Davisson und C. H. Kunsman: Phys. Rev. **19**, 253, 1922; **21**, 385, 1923; **22**, 242, 1923. — C. Davisson: Phys. Rev. **21**, 637, 1923.
23. N. Bohr: Ann. d. Physik **71**, 228, 1923.
24. F. Hund: Zeitschr. f. Physik **13**, 241, 1923.
25. Zwicky: Phys. Zeitschr. **24**, 171, 1923.
26. H. A. Kramers: Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

Ultrarotforschung.

Von **G. Laski**, Berlin.

Mit 5 Abbildungen.

§ 1. Die Überbrückung des langwelligen Spektrums.

Die Probleme, die zu Untersuchungen in jenem Frequenzbereich elektromagnetischer Strahlung führten, der zwischen Lichtwellen und Hertzschen Wellen gelegen ist, waren größtenteils auf das engste verknüpft mit Fragen weittragender Bedeutung, deren Beantwortung wesentlich zur Gestaltung des physikalischen Weltbildes der jeweiligen Epoche beitrug.

Nachdem HERSCHEL (1800) durch die Feststellung, daß in einem prismatischen Spektrum jenseits seines langwelligen Endes (bei etwa 0,8 μ) die Temperatur höher war als im sichtbaren Gebiet, zum Entdecker des „ultraroten" Spektrums geworden war, vermeinten seine Nachfolger, die neue unsichtbare Strahlengattung durch den Namen „Wärmewellen" treffend zu charakterisieren. Die Erforschung der Eigenschaften dieser Strahlung mußte vom Anfang des 19. Jahrhunderts an ein Programmpunkt der Physik werden. Vertieft wurde diese Fragestellung durch die Notwendigkeit, die Hypothese AMPÈRES, daß Licht- und Wärmewellen gleicher Wesensart seien, zu prüfen.

Aber die Maxwellsche Theorie und ihre durch HERTZ bestätigte Folgerung, daß Licht-, Wärme- und die neuentdeckten elektrischen Wellen identischer Natur seien und ein kontinuierliches Spektrum bilden, daß sie nichts anderes seien als „Wechselströme", die sich nur durch ihre Periode unterscheiden, rückte auch für den Experimentator die ganze Problemstellung in eine völlig neue, prinzipielle Beleuchtung. Es galt, das Verhalten elektromagnetischer Strahlung hinsichtlich Absorption, Reflexion, Polarisation, Brechung, Beugung usw. für alle Wellenlängen festzustellen, es galt, den Zusammenhang elektrischer und optischer Materialkonstanten von den optischen Frequenzen bis zum elektrostatischen Falle (Dielektrizitätskonstante) zu erweisen.

Diese Aufgaben, deren Lösungen in jedem Einzelfall eine Bestätigung der klassischen Theorie des elektromagnetischen Feldes bildeten, boten einen fortwährenden Anreiz zu Versuchen, die tatsächliche Kenntnis und Erforschung des Spektrums von den längsten bekannten ultraroten Wellen zu immer längeren Wellen, von den schnellsten bekannten Schwingungen Hertzscher Oszillatoren zu immer schnelleren auszudehnen.

Technische Schwierigkeiten in dreifacher Gestalt traten immer wieder an den Physiker heran, so oft er sich sozusagen um die Breite weniger Mikronen vom Sichtbaren her in das ungebahnte Gebiet weiter vorwagen konnte: Die Auffindung von Strahlungsquellen hinreichender Intensität und Konstanz im erforderlichen Spektralbereich, die Methodik der Monochromatisierung und Wellenlängenmessung, die Konstruktion empfindlicher Meßinstrumente für die Strahlung. In einem wahren Guerillakrieg mit den Tücken der Materie haben schließlich Heinrich Rubens und seine Mitarbeiter die Kenntnis des schon von Langley und Paschen durch Prismenmethoden durchforschten Spektrums bis 23 μ erweitert, diskrete Reststrahlengebiete bis 150 μ isoliert, durch die Quarzlinsenmethode die langwellige Strahlung der Quecksilberlampe ausgesondert. Schließlich gelang Rubens (*30*) das Meisterstück, trotz der ungemein geringen Intensitäten, durch Gittermessungen der Spektren des Auerbrenners (bis 100 μ) und der Quarzquecksilberlampe kontinuierlich den Wellenlängenbereich bis gegen 400 μ zu verfolgen. Von der anderen Seite her konnten Lebedew, Lampa und v. Baeyer, durch Herstellung immer minutiöserer Hertzscher Oszillatorensysteme nacheinander die Aussendung von Wellen von 6, 4 bzw. 2 mm Länge erreichen. Damit betrug das Intervall unbekannter Frequenzen nur mehr wenige Oktaven. Aber dieses Intervall in *befriedigender* Weise zu überbrücken ist mit Hilfe der bisherigen Methoden aussichtslos. Wenn man auch die Länge der Vibratoren bis auf Bruchteile von Millimetern herabmindern kann, so läßt sich doch nicht ihre Breite in entsprechendem Maße verringern — daher nimmt die auszusendende Wellenlänge λ nicht mehr proportional der Vibratorenlänge l ab, sondern das Verhältnis $\frac{\lambda}{l}$ wächst mit abnehmendem l — es wird also schließlich manuell nicht mehr möglich, Vibratoren herzustellen, deren Grundschwingung nur mehr Bruchteile eines Millimeters beträgt. Mit abnehmender Periode dieser kurzen gedämpften Wellen nimmt aber auch die Intensität in erheblichem Maße ab und ihre Messung bedarf äußerst empfindlicher Anordnungen. Endlich aber werden so winzig kleine, leicht verletzliche Vibratoren durch den überspringenden Funken so schnell verbrannt und zerfetzt, daß an eine Konstanz der ausgesendeten Strahlung nicht zu denken ist.

Allerdings zweifelte auch schon lange niemand mehr, daß das elektromagnetische Spektrum kontinuierlich und die Maxwellsche Theorie bestätigt ist; von diesem Standpunkte aus spielte die Unkenntnis eines kleinen Frequenzbereiches bloß die Rolle eines Schönheitsfehlers, der das Bedürfnis nach vollständiger und lückenloser Beweisführung unbefriedigt ließ. Aber heute ist dieses Gebiet des Überganges quantenhaft bestimmter Frequenzen zu den durch klassische Gesetze bestimmten langsamen Wechselfeldern aus theoretischen Gründen inter-

essant, abgesehen von der Tatsache, daß hier die Eigenfrequenzen einer Reihe von Substanzen liegen, die zu kennen im Interesse der Strukturforschung wichtig ist.

Freilich hat Möbius (*27*) gelegentlich einer Untersuchung mit längeren Wellen, auch Wellen von einer Länge bis zu 0,1 mm (100 μ) gemessen. Aber solche Messungen waren niemals exakt reproduzierbar. Es handelte sich dabei um Obertöne der gedämpften, mehrere Millimeter langen Wellen, die von den verwendeten Erregern ausgesandt wurden, oder auch um die selbständigen Schwingungen mikroskopisch kleiner Teilchen, die durch den Funken vom Erreger losgerissen worden waren.

Nichols und Tear (*28*) erzielten schließlich 1923 in äußerst mühsamer Arbeit, durch Herstellung Hertzscher Oszillatoren von 0,5—0,2 mm Durchmesser und 5—0,2 mm Länge, und von Empfängersystemen, deren Gewicht $^1/_2$—1 mg betrug, exakt meßbare Schwingungen von der Wellenlänge 1,8 mm. Die Bestimmung dieser Wellenlängen geschah in allen Fällen durch interferometrische Methoden.

Damit war in gewisser Beziehung dem rein formalen Bedürfnis nach Lückenlosigkeit des bekannten Spektrums Genüge getan. Aber für die Zwecke der Ultrarotforschung, die sich heute im wesentlichen mit strahlungstheoretischen Fragen und mit Fragen, die den molekularen Aufbau der Materie betreffen, beschäftigt, war damit praktisch wenig erreicht. Sie bedarf einer Strahlungsquelle für sehr lange Wellen, die sich dem Nernststift, Auerbrenner, der Quarzquecksilberlampe an Konstanz zur Seite stellt, sie an Intensität und kontinuierlicher Spektralverteilung womöglich noch übertrifft.

Ein recht aussichtsreicher Weg scheint nun in einer jüngst erschienenen Arbeit von Frau Glagolewa-Arkadiewa (*13*) beschritten worden zu sein. Sie folgt der Überlegung, daß zur Erzeugung der erforderlichen kleinen Wellenlängen mikroskopisch kleine Vibratoren notwendig sind, daß die benötigte Intensität nur durch die gleichzeitige Ausstrahlung einer sehr großen Zahl von solchen Vibratoren erreicht werden kann, und daß die Konstanz der Strahlung nur garantiert sei, wenn die Vibratoren in der Funkenstrecke so schnell ausgewechselt werden, daß sie der verbrennenden Einwirkung des Funkens entzogen sind.

Die Versuchsanordnung ist die folgende: In einem Glastroge wird durch einen Rührer ein Brei, der durch eine dichte Suspension feingesiebter Metallfeilspäne in Maschinenöl dargestellt wird, in Bewegung gesetzt. In der Flüssigkeit rotiert eine Scheibe mit horizontaler Achse so, daß sich um sie infolge der Zentrifugalwirkung eine Art flüssigen Radreifens bildet. In diesen Radreifen tauchen die Zuleitungsdrähte eines Induktoriums, so daß die Funkenentladung an einer Stelle entsteht, die sehr viele Feilspänchen in fortwährendem Wechsel passieren.

Alle diese Teilchen werden in Schwingungen versetzt, je zwei von

ihnen, die einander hinreichend nahe sind, bilden einen Hertzschen Erreger und der ganze „Massenstrahler" sendet ein Spektrum aus, das sich, wenn wir die Ergebnisse der Analyse von Frau ARKADIEWA als gesichert annehmen wollen, von 50 mm bis etwa 0.1 mm Wellenlänge erstreckt. Als Strahlungsmesser dienen selektive Empfänger, Thermokreuze, die nur auf wenige diskrete Wellenlängen reagieren, in Verbindung mit einem Galvanometer für $5{,}10^{-8}$ Voltempfindlichkeit. Es scheinen hinreichende Intensitäten vorhanden zu sein, die Konstanz der Strahlung ist bis auf einige Prozent erreicht. Die Wellenlängenmessung geschah mit einem Boltzmanschen Interferometer, und auf die Existenz von Wellen von einigen 100 μ im Spektrum wurde indirekt durch harmonische Analyse der Interferenzkurven erschlossen.

Soweit man bisher sehen kann, verspricht die neue Strahlungsquelle Entwicklungsfähigkeit für die Zwecke der Ultrarotforschung. Gelingt es, die Strahlung noch zu monochromatisieren und zur Verwendung noch kleinerer Resonatoren überzugehen, erweist sie sich ferner als hinreichend intensiv, um spektrale Zerlegung und Messung mit nicht selektiven Empfängern zu gestatten, so wäre damit ein außerordentlich wichtiger Fortschritt erreicht.

§ 2. Das Programm der Ultrarotforschung.

Untersuchungen der jüngsten Zeit haben nicht nur, wie wir oben gesehen haben, im langwelligen Gebiet, sondern auch auf der kurzwelligen Seite des Spektrums die lückenlose Kontinuität des bekannten Wellenlängenbereiches bis zu den kürzesten Wellen dargetan. Die altgewohnte Einteilung des Spektrums in verschiedene Strahlungsgattungen, deren jeder ein *bestimmtes* Frequenzintervall zugeordnet wird (ultrarote Strahlen, Lichtstrahlen, Röntgenstrahlen), wie wir sie alle wohl noch in der Schule gelernt haben, ist längst abgetan. Im allgemeinen sind wir heute daran gewöhnt, den Begriff „Strahlung" von drei verschiedenen Standpunkten aus zu betrachten: Als „elektromagnetische Wellen", soweit es sich, kurz gesagt, um den Mechanismus der Wellenfortpflanzung[1]) im Raume handelt, als „Wärmestrahlung," wenn wir die Zusammenhänge von Temperatur, Frequenz, Energie ins Auge fassen wollen, wie sie in den Strahlungsgesetzen zum Ausdruck gebracht werden, *endlich im Hinblick auf die materiellen Resonatoren, die Strahlungsimpuls vom Felde empfangen und wieder abgeben* und auf die Gesetzmäßigkeiten der von ihnen absorbierten und emittierten Frequenzen.

Um den im folgenden festgehaltenen Gesichtspunkt zu erläutern, seien einige Bemerkungen erlaubt: die molekulare Theorie betrachtet

[1]) Auf Fragen des Strahlungsmechanismus, wie sie der Einsteinsche Begriff der Nadelstrahlung, oder die neue Theorie von BOHR-KRAMERS-SLATER aufrollt, einzugehen, ist hier nicht der Ort.

als Bausteine der Materie letzten Endes geladene Massenteilchen (α, β Partikel, Wasserstoffkerne). In sukzessiver Näherung an diesen letzten Schritt der Strukturanalyse werden Systeme (Atome, Moleküle, Molekülverbände) solcher geladener Massenteilchen als Ganzes und in ihrer Wechselwirkung untersucht, deren Eigenschaften sich jeweils in bestimmten Gruppen physikalischer Erscheinungen manifestieren.

Dabei kann im Hinblick auf bestimmte Zwecke näherungsweise angenommen werden, daß in Teilen des Systems so starke Bindungskräfte zwischen gewissen Partikeln herrschen, daß ihre Gesamtheit selbst als starr gegenüber den anderen Massenteilchen oder Systemen angesehen werden kann. So sieht die Spektraltheorie im allgemeinen den Atomkern als starres Gebilde an, so behandelt die Gittertheorie mitunter die Ionen als starre, geladene Körper.

Systemen materieller Punkte, zwischen denen wechselweise Kräfte wirken, kommt, so lehrt die Mechanik, eine Anzahl von *Eigenschwingungen* zu, entsprechend der Zahl ihrer Freiheitsgrade, deren Frequenzen Funktionen der Massen und der zwischen ihnen herrschenden Kräfte sind. Man kann nun cum grano salis behaupten, und einige Überlegung wird diese Behauptung rechtfertigen, daß das gesamte Sepktrum aufgefaßt werden kann als *der Inbegriff der Eigenfrequenzen von Konfigurationen materieller Teilchen.*

Dabei zerfällt das Spektrum in einzelne, einigermaßen begrenzte Frequenzbereiche, je nach der Art der Träger der Schwingungen, wobei Überschneidungen der so definierten Frequenzintervalle keineswegs ausgeschlossen sind. Unter Lichtwellen z. B. versteht man im Bohrschen Sinne alle jene Frequenzen, die durch die äußeren Elektronen einer Atomschale ausgesandt werden, unter „Hertzschen Wellen" muß man dann konsequenterweise diejenigen meinen, die durch makroskopische Oszillatoren in elektrischen Schwingungskreisen entstehen.

Über die begriffliche Abgrenzung der Bezeichnung „ultrarot" besteht in der Literatur vielfach noch große Verwirrung. Wir wollen an folgender Definition festhalten:

Unter ultrarotem Spektrum verstehen wir den Inbegriff der geordneten Schwingungen von Atommassen, sei es, daß diese unter gegenseitiger Beeinflussung ihrer Kraftfelder im Molekülverbande oszillieren, sei es, daß Komplexe einer geringen Anzahl von Atomen als Ganzes rotieren.

In dieser Fassung des Begriffes liegt bereits das zunächst wesentliche Programm der Ultrarotforschung vorgeschrieben. So wie die Aufdeckung der Gesetzmäßigkeiten der Atomspektren letzten Endes Schlüsse über den Bau der Atome zum Ziele hat, so handelt es sich hier um die Untersuchung von Molekülspektren und die Aufklärung der molekularen Konstitution der Materie. Dabei haben wir nicht nur an die freibeweglichen *Moleküle* von mehratomigen *Gasen* und von *Flüssigkeiten* zu denken, sondern auch, sofern der Kristall als die periodische Wieder-

holung einer Molekülkonfiguration (Basisgruppe) aufgefaßt werden kann, an die *Kristallgitter*.

Als nicht in unser Gebiet gehörig aber betrachten wir die Messungen an Spektrallinien, die jenseits des roten Endes des sichtbaren Spektrums liegen, deren Träger aber Elektronen beim Übergang zwischen Bahnen hoher Quantenzahlen im Innern einzelner Atome sind.

Die Richtung der im folgenden zu behandelnden „ultraroten" Arbeiten deutet fast ausnahmslos auf die Aufgabe hin, die selektiven Schwingungen von Molekülen und Molekülgruppen auf spektroskopischem Wege zu untersuchen. Über diesem, ganz vom molekolar-theoretischen Gesichtspunkt aus formuliertem Programm dürfen wir nicht der wichtigen Rolle vergessen, welche den Messungen der Hohlraumstrahlung im Gebiete langwelliger Frequenzen zukommt. Haben doch letzten Endes Beobachtungen von Rubens und Kurlbaum (*33*) mit den Reststrahlen von Flußspat und Steinsalz für die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Temperatur einen Zusammenhang ergeben, der zur Formulierung des Planckschen Strahlungsgesetzes und damit folgerichtig zur Quantenhypothese führte! Und ist doch schließlich umgekehrt wieder das Plancksche Strahlungsgesetz durch Messungen von der äußersten erreichbaren Präzision im Gebiete langer Wellen von Rubens und Michel (*34*) sehr genau bestätigt worden! Aber jeder weitere Fortschritt auf dem Gebiete der monochromatischen Strahlungsmessungen des schwarzen Körpers ist, so scheint es, durch eine Verbesserung der meßtechnischen Methoden bedingt. *Sie* bilden auch das Alpha und Omega für jede Entwicklung in der oben skizzierten Richtung, und was an Verbesserung der Versuchsanordnungen in letzter Zeit geleistet worden ist, soll in kurzem Überblick zunächst zusammengestellt werden.

§ 3. Einiges aus der experimentellen Methodik.

Zur Messung der Intensität ultraroter Strahlung dienen fast ausschließlich *thermische Methoden*. Die photographischen Verfahren (z. B. Dicyaninsensibilisierte Platten, Photographie des Ultrarotspektrums durch seine auslöschende Wirkung auf belichtete Phosphore) reichen alle nur bis zu einer Wellenlänge von höchstens 2 μ. Terenin (*46*) setzt eine gleichmäßig mit aktinischer Strahlung belichtete und daher verschleierte photographische Platte ultraroter Strahlung aus und erhält, infolge der zerstörenden Einwirkung langwelliger Strahlung auf den Schleier, bei der Entwicklung ein positives Bild des ultraroten Spektrums. Aber auch diese Methode reicht nicht viel über 1 μ Wellenlänge hinaus und kann daher praktisch für unser Gebiet nur in Einzelfällen in Frage kommen. Meist wird für die Messung langwelliger Strahlung die Thermosäule in Verbindung mit einem hochempfindlichen Galvanometer oder das Mikroradiometer verwandt. Über die

Versuche zu referieren, die Thermosäule zu verbessern (Voege *48*) oder das Mikroradiometer etwa durch Wahl geeigneter Dimensionen dem theoretisch erreichbaren Maximum der Empfindlichkeit näher zu bringen, ist hier nicht der Ort.

Hingegen seien über Fortschritte in der spektroskopischen Anordnung einige Worte gesagt: Amerikanische Physiker (*47*) bedienen sich in den letzten Jahren vorwiegend sehr lichtstarker und auflösungsfähiger „Echelettegitter", mit denen es Imes (*17*), Colby, Meyer und Bronk (*9*), Barker (*1*) u. A. gelungen ist, äußerst genaue Aufnahmen der Absorptionsspektren von Alkalihalogeniden zu machen. Diese sogenannten Echelettegitter sind Reflexionsgitter, deren Furchenprofil (meist ein ungleichseitiges Dreieck) so gewählt ist, daß die aus der Tiefe der einzelnen Furchen in bestimmter Richtung reflektierten Strahlen derart zur Interferenz kommen, daß ihre Energie sich in bestimmten Spektren auf der einen Seite des Mittelbildes konzentriert, wofür Energie dem Mittelbilde selbst und den anderen Spektren entzogen wird. Dadurch kann man es z. B. erreichen, daß für ein bestimmtes schmales Frequenzgebiet das Spektrum 0-ter Ordnung (Mittelbild) praktisch ausfällt und sich die entsprechende reflektierte Energie dafür in einem Spektrum höherer Ordnung wiederfindet. Und unter günstigen Bedingungen tritt der Fall ein, daß der größte Teil der verfügbaren Intensität in *einem* Spektrum einer bestimmten Ordnung zusammengedrängt wird. Je höherer Ordnung aber dieses Spektrum ist, um so größer ist die Dispersion, und so läßt sich der Vorteil hoher Dispersion erzielen, ohne daß man eine Einbuße an Intensität in demselben Maße wie bei gewöhnlichen Gittern in Kauf nehmen muß.

Die Gitter können in einer Breite von mehreren Zoll hergestellt werden und mit den berühmten amerikanischen Teilmaschinen werden äußerst feine Teilungen erzielt. So teilte z. B. Barker (*1*) ein Gitter mit 2800 Furchen pro Zoll, das das Maximum seiner Intensität im Gebiete um 3,4 μ im Spektrum erster Ordnung zeigt. Mit diesem Gitter konnten die Messungen von Imes an der HCl-Bande übertroffen und 39 Linien im Bereiche von 3,2—4,1 μ aufgelöst werden.

Für die Untersuchung längerer Wellen (bis 150 μ) ist noch immer die bekannte Reststrahlenmethode (*32*) bei weitem die bequemste. Die Zerlegung der Strahlung mit Drahtgittern, wie sie Rubens (*30*) angewandt hat, begegnet mit zunehmender Wellenlänge wegen der Intensitätsfrage großen Schwierigkeiten, bedingt durch die rapide abnehmende Intensität der Strahlungsquellen, die notwendige Vorzerlegung, die Einschnürung des Strahlenbündels und Beugung am Spalt und am Gitter. Darum vermeidet man, wo es angeht, die Verwendung von Gitterspektrographen und sucht lieber nach anderen Methoden der Monochromatisierung, wenn sie auch nicht denselben Grad von Selektivität erzielen. So nimmt man z. B. den spektralen Verlauf

des Reflexionsvermögens von Substanzen im Langwelligen auf, indem man den Prozentualbetrag der reflektierten Intensität für eine Reihe einigermaßen monochromatischer Strahlenbündel bekannter Frequenz bestimmt, deren jedes durch eine Reststrahlenanordnung ausgefiltert wird. Eine solche Aufnahme entspricht einer Gittermessung mit sehr breitem Spalt.

Das Prinzip der Aussonderung von Reststrahlwellenlängen beruht bekanntlich in folgendem: Die Eigenfrequenzen der Kristalle werden, wie dies später noch ausgeführt wird, in besonders hohem Maße (metallisch) reflektiert, die ihnen benachbarten Wellenlängen zu beiden Seiten mit einem abnehmenden Bruchteil ihrer einfallenden Intensität, während im übrigen Teil des Spektrums das Reflexionsvermögen gering ist. Läst man nun die Strahlung nacheinander an mehreren Platten derselben Substanz reflektieren, so wird bis auf einen kleinen Prozentsatz der Anteil kurzwelliger Strahlung (bei ca. 4 μ), der in der einfallenden Gesamtintensität um Größenordnungen den der langwelligen Strahlung übertrifft, geschwächt und es bleibt die „Reststrahlung" übrig. Dabei nimmt mit der Zahl der Reflexionen zwar auch die Gesamtintensität der Reststrahlen ab, weil bei jeder Reflexion selbst die Eigenfrequenz etwas geschwächt wird ($R = 70-90\%$), aber die übrigbleibende Strahlung wird gleichzeitig auch homogener.

Der Vorteil der Reststrahlmethode besteht in der Möglichkeit, mit weitgeöffneten Strahlenbündeln zu arbeiten und damit die einstrahlende Intensität gut auszunutzen. Dafür bedarf man aber auch einer Anzahl (3—5) ziemlich großer Kristallplatten (etwa 10 × 10 cm) und nicht bei allen Substanzen stehen hinreichend große Kristalle zur Verfügung. Bei regulären Substanzen kann man sich zwar oft dadurch helfen, daß man aus pulverisierter Substanz Platten preßt und poliert; aber nicht jedes Material gestattet diese Behandlungsweise, und die Herstellung von brauchbaren Reflexionsplatten aus mosaikartig zusammengesetzten, geschliffenen kleinen Kristallen, die zudem, wenn das Material irregulär kristallisiert, noch sorgsam orientiert werden müssen, erfordert große Mühe.

Wegen der Materialersparnis kommt zur Aussonderung von Reststrahlung ein Verfahren in Betracht, das M. Czerny (*11*) in seiner Berliner Dissertation ausgearbeitet hat. Es beruht auf folgender Überlegung.

Strahlung, die außerhalb der Gebiete selektiver Reflexion liegt, gehorcht bei der Reflexion den Fresnelschen Formeln. Ist sie also linear polarisiert, mit elektrischem Vektor in der Einfallsebene, so nimmt bei wachsendem Einfallswinkel das Reflexionsvermögen ab, beim Polarisationswinkel wird nichts mehr reflektiert.

Wird also die gesamte einfallende Strahlung zunächst in der üblichen Weise durch Reflexion an einem Selenspiegel, der im Ultrarot keine

Dispersion der Polarisation zeigt, polarisiert und fällt dann unter dem für eine mittlere Frequenz der kurzwelligen Strahlung berechneten Polarisationswinkel auf eine Kristallplatte, so reflektiert diese nur das Gebiet metallischer Reflexion, die reine *Reststrahlung*, die nicht den Fresnelschen Formeln gehorcht. Freilich hat diese Form der Methode den Nachteil, daß die Reststrahlung selbst auch erst polarisiert werden muß und somit einen Intensitätsverlust erleidet. Auch ist das so ausgesonderte Spektralgebiet noch ziemlich breit, der praktische Vorteil einer weitgehenden Homogenität der ausgefilterten Reststrahlung wird stark eingeschränkt.

Um den Intensitätsverlust möglichst herabzumindern, gleichzeitig aber auch um die ausgesonderte Strahlung wenigstens etwas homogener zu machen, kann man statt des beschriebenen „Einplattenverfahrens" das „Zweiplattenverfahren" verwenden. An Stelle des Selenspiegels als Polarisator wird eine zweite Kristallplatte der gleichen Substanz benutzt, auf die das Spektrum unter dem Polarisationswinkel der kurzwelligen Strahlung einfällt. An ihr wird die „Fresnelsche Strahlung" weitgehend polarisiert, nur ein kleiner Bruchteil natürlichen Lichtes bleibt übrig, weil die Polarisation der Platte nicht dispersionsfrei ist, also nicht alle Wellenlängen unter dem gewählten Winkel vollkommen polarisiert werden. Die Reststrahlung aber bleibt unpolarisiert. Allerdings gelangt jetzt auch die unpolarisierte, kurzwellige „Verunreinigung" mit in das Radiometer. Gelingt es auch, diese zum größten Teil unschädlich zu machen, indem man als Schirm vor dem Mikroradiometer eine für die kurzwellige Strahlung durchsichtige Substanz benutzt, so daß die durch sie hindurchgehenden Wellen dauernd auf das Instrument wirken, so kommt doch beim Hochziehen der Klappe mit der zu messenden Strahlung auch der an der Klappe reflektierte Bruchteil der „Verunreinigung" jetzt mit hinein und fälscht den Ausschlag des Galvanometers. Um auch noch diesen Rest an verunreinigender Strahlung praktisch unwirksam zu machen, wendet Czerny einen kleinen Trick an: Er bringt bei hochgezogener Klappe ein Gitter in den Strahlengang, das die *Gesamtstrahlung* um denselben Prozentsatz schwächt, um den die verunreinigende Strahlung durch die Reflexion an der Klappe geschwächt wird. Es büßt zwar dann auch die Reststrahlung um denselben kleinen Betrag an Intensität ein, die wichtige Frage, verunreinigende Strahlung zu eliminieren, ist aber gelöst.

Für die Bestimmung der Wellenlängen hat man eine Reihe von Versuchen gemacht, bekannte interferometrische Methoden auf das Ultrarot zu übertragen. Rubens und Hollnagel (*32*) bestimmen die Schwerpunkte der Reststrahlengebiete und der durch Quarzlinsen ausgesonderten Strahlung mit einem Interferometer nach dem Fabry-Perotschen Prinzip, bei dem das einfallende Bündel eine von zwei planparallelen Quarzplatten durchsetzte Luftschicht variabler Dicke durchsetzt. Die

Ausschläge des Mikroradiometers als Funktion der Dicke der Luftschicht geben das Interferenzbild. Nun bekommt man aber nur bei sehr homogener Strahlung eine einigermaßen scharfe Ausbildung der Maxima und Minima, ist die Strahlung inhomogen, so werden die Interferenzkurven sehr verwischt. Durch Reflexion entstehen im Innern der Quarzplatten selbst Interferenzwirkungen, die für eine homogene Welle nur eine konstante Phasenverschiebung der gesamten Interferenzkurve verursachen. Besteht jedoch die zu analysierende Strahlung aus verschiedenen Frequenzen, so wird dann die Analyse noch weiter erschwert. Wegen des starken Absorptionsverlustes hat man es aber bisher vermieden, diesen Fehler durch Erhöhung des Reflexionsvermögens an den Grenzen der Luftplatte zu umgehen und zugleich das Interferenzbild zu verschärfen, indem man die Quarzplatten innen in monomolekularer Schicht versilbert. Für die Schwerpunkte der Reststrahlengebiete geben aber die Interferometermessungen zuverlässige Resultate, wie aus ihrer Übereinstimmung mit der Berechnung von Wellenlängen aus Messung der an Reststrahlenplatten reflektierten Strahlung des schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen und Anwendung des Planckschen Strahlungsgesetzes auf die so gewonnenen Isochromaten hervorgeht (*25*). Auch mit dem Boltzmannschen Interferometer, wie es bisher zu Messungen elektrischer Wellen benutzt wurde, lassen sich deutliche Interferenzbilder nur bei stark selektiven Frequenzen erzielen.

Das Michelsonsche Interferometer mit Flußspatoptik hat M. Rusch (*35*) zur Bestimmung der Wellenlänge von Kalkspatreststrahlen (bei 6,7 μ) benutzt. Dieselbe Anordnung läßt sich ohne weiteres auch für die Frequenzbestimmung im langwelligeren Gebiet durch Verwendung von Quarzoptik modifizieren.

Für die Aufnahme von Spektren mit interferometrischen Methoden ergibt es sich auch im Ultrarot als selbstverständliche Notwendigkeit, zunächst durch eine Vorzerlegung schmale Spektralgebiete auszublenden, deren Feinstruktur, bzw. mittlere Wellenlänge interferometrisch untersucht wird. Zu den bekannten Methoden der Vorzerlegung geben Nichols und Tear ein neues Verfahren zur Homogenisierung des Spektrums an, mit dem sie u. a. die langwellige Strahlung der Quarzquecksilberlampe untersucht haben. Sie benutzen ein Reflexionsstufengitter, bestehend aus einer Reihe planparalleler Messingblöcke von gleicher Höhe, die in Stufen gleicher Breite übereinandergeschichtet sind. Bei einem bestimmten Einfallswinkel und konstanter Stufenbreite wird dann eine gewisse Wellenlänge aus dem einfallenden Spektrum in maximaler Intensität reflektiert, während die übrigen durch Interferenz geschwächt werden. Zur Analyse der Strahlung dient ein zweites solches Echelon, dessen Stufenkanten normal zu denen des ersten orientiert sind und bei dem die Stufenbreite kontinuierlich variiert

wird. Derartige „Echelons" sind auch von Milentz in Moskau verwendet worden.

Die Benutzung dispersionsfreier und gut „schwarzer" Schwärzungsmittel ist für die Ultrarottechnik sehr wesentlich. Bei Strahlungsmessungen spielt ja die „Schwärzungskorrektur" immer eine ausschlaggebende Rolle und auch für die Empfindlichkeit von Mikroradiometern ist es von Einfluß, ob die Schwärzung der Lötstelle des Thermoelementes eine gute und gleichmäßige Absorption der Strahlung aller Wellenlängen ermöglicht. Rubens und Hoffmann (*31*) untersuchen die Emission geschwärzter Flächen für eine Reihe von Schwärzungsmitteln für die Gesamtstrahlung und spektralzerlegte Strahlung im Bereiche von 0,9—117 μ, sie messen auch die Durchlässigkeit dünner Schichten in einem großen Frequenzgebiet (bis 300 μ), und geben eine „absolut graue" Farbe (Gemisch aus Natronwasserglas und Ruß, nach genauer Vorschrift bereitet) an, die sich in dem untersuchten Spektralbereiche als Absorptions- und Emissionsfläche eignet. Hoffmann (*16*) findet eine Temperaturabhängigkeit des wahren Emissionsvermögens dieser Substanz im Intervall von 184—100°, und dieses Resultat macht eine Untersuchung von Michel und Kussmann (*26*) über das Absorptionsvermögen geschwärzter Flächen bei Zimmertemperatur notwendig, deren Kenntnis man z. B. für die nach der Gerlachschen Methode ausgeführten Bestimmungen der Konstante der Gesamtstrahlung bedarf. In zwei Berliner Dissertationen wird die Konstante σ des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes mit Benutzung der „grauen Farbe" bestimmt, Hoffmann (*16*) findet nach der Westphalschen Methode

$$\sigma = 5{,}76_4 \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-4},$$

während Kussmann (*21*) nach der Methode von Gerlach

$$\sigma = 5{,}79_5 \cdot 10^{-12} \text{ Watt} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{grad}^{-4}$$

bestimmt. Das steht mit den zuverlässigsten bekannten Messungen in gutem Einklang.

§ 4. Die Bandenspektren der Gase.

Die Theorie der Bandenspektren, wie sie von Bjerrum (*2*), Schwarzschild (*42*), Heurlinger (*15*), Lenz (*22*), Sponer (*43*), Kratzer (*20*) u. a. entwickelt wurde, hat in Bd. I dieser „Ergebnisse" von berufener Seite eine so klare und eingehende Darstellung erfahren, daß hier nur übrigbleibt, das Notwendigste zu rekapitulieren und über die Fortschritte, die die Versuche, die Struktur der Banden im Ultrarot zu entwirren, seit dem Jahre 1922 gemacht haben, zu berichten.

Betrachten wir das einzelne Gasmolekül als ein System geladener Massenteilchen (Atomkernen und Elektronen) zwischen denen Anziehungs- und Abstoßungskräfte wirken, so zerfällt das Spektrum seiner Eigenfrequenzen zunächst in drei Gruppen: Die Frequenzen der Elektro-

nen, der intramolekularen Schwingungen der Kerne, der Präzessionen[1]), bzw. Rotationen, die das Molekül als Ganzes ausführt.

Da die Konfiguration der Elektronen und damit ihre Energie bisher nur im einfachsten Falle, dem des ionisierten Wasserstoffmoleküls, explizit angebbar ist, so können wir aus der bloßen Kenntnis der Zahl der Massen und ihrer Ladungen noch nicht, wie dies das ideale Ziel der Strukturtheorie ist, die Kohäsionskräfte, die Lage der Kerne, die Eigenfrequenzen berechnen.

Die allgemeinen, auf Störungsrechnungen basierenden Methoden, die die Grundlage für eine systematische Theorie der Bandenspektren bilden sollen, sind jüngst von Born und Heisenberg[2]) (*4*) bereitgestellt worden. Sie entwickeln die Energiefunktion nach Potenzen eines Parameters, dessen Quadrat von der Größenordnung des Verhältnisses der Elektronenmasse zur Kernmasse ist, und zeigen, daß die sukzessiven Näherungen ihrer Entwicklungen ungefähr den sukzessiven Verallgemeinerungen entsprechen, die, historisch betrachtet, die Theorie der ultraroten Spektren der Molekel bisher erfahren hat. Im Speziellen weisen sie darauf hin, daß eine Methode, die Rotationsenergie beliebiger Moleküle zu quanteln, die Kramers (*18*) jüngst veröffentlicht hat, von ihrer Theorie mit umfaßt wird.

Der empirische Befund zeigt, daß Moleküle im allgemeinen Träger dreier Arten von Bandenspektren sein können. Man unterscheidet die *„Rotationsbanden"*, Systeme nahezu äquidistanter Linien im langwelligen Ultrarot (bei einer Wellenlänge von etwa 100 μ), *die Kernschwingungsbanden* im kurzwelligen Ultrarot (bei einigen μ) und schließlich die komplizierten *optischen Bandensysteme* im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet.

Die Gesamtenergie des Moleküls setzt sich zusammen aus der Energie der Rotationsbewegung W_{rot} des Gesamtsystems im Raume, aus der Energie der oszillatorischen Bewegung W_s, die die Atomkerne gegeneinander ausführen und aus der Elektronenenergie W_e. Dazu kommen noch die Wechselwirkungsglieder, der Einfluß einer Änderung der Elektronenkonfiguration auf das Trägheitsmoment, der gegenseitige Einfluß von Zentrifugalkräften und Trägheitskräften, der Beitrag, den die kreisenden Elektronen zur gesamten Rotationsenergie liefern.

Alle diese einzelnen Energieanteile können sich nur unter Einhaltung ihrer Quantenregeln ändern, und das Molekül wird gemäß der Bohrschen Frequenzbedingung eine Frequenz

$$\nu = \frac{W_1 - W_2}{h} = \frac{\Delta W}{h} \qquad (1)$$

[1]) Wir sprechen im folgenden immer von Rotation, auch wenn wir nicht diesen einfachen Spezialfall, sondern den allgemeinen Fall einer Kreiselbewegung meinen.

[2]) Ihre Formeln gelten nicht für den entarteten Fall, daß alle Atomkerne in einer Geraden liegen, speziell also nicht für zweiatomige Moleküle.

emittieren oder absorbieren, wenn die Gesamtenergie W von einem quantenmäßig bestimmten Zustand W_1 in einen quantenmäßig bestimmten Zustand W_2 übergeht.

Das bedeutet aber weiter, wenn wir die Faktoren der Wechselwirkung in den drei Hauptbestandteilen der Schwingungsenergie berücksichtigen, wegen $W = W_e + W_s + W_{rot}$

$$\nu = \frac{\Delta W_e}{h} + \frac{\Delta W_s}{h} + \frac{\Delta W_{rot}}{h} = \nu_e + \nu_s + \nu_{rot}. \qquad (2)$$

Die Gesamtheit der Frequenzen ν konstituiert die Bandenspektren.

Oder genauer: Bei quantenhaften Änderungen der Elektronenenergie W_e werden Spektrallinien ausgesandt, deren Anordnung, wie man vermuten darf, analogen Gesetzen gehorchen wird, wie die Serienspektren der Atome. Betrachten wir nun eine bestimmte dieser Linien mit der Frequenz ν_e! Ändern sich z. B. in allen Molekülen, die die Frequenz ν_e emittieren, gleichzeitig die Kernschwingungsenergien, indem sie alle ihnen möglichen Sprünge ausführen, dann emittiert das Gas simultan die im Ultrarot liegenden Schwingungsfrequenzen ν_s^1, ν_s^2 .... ν_s^z. Aber auch im optischen Gebiet entsteht ein System von Schwingungslinien, das den Frequenzen $\nu_e + \nu_s^1$, $\nu_e + \nu_s^2$ .... $\nu_e + \nu_s^z$ entspricht. Führt aber gleichzeitig auch die Rotationsenergie der verschiedenen Molekeln alle ihr erlaubten Sprünge aus, so ergibt sich folgendes Bild: Im langwelligen Ultrarot entsteht das Rotationsspektrum, im kurzwelligen Ultrarot spaltet sich jede Schwingungslinie ν_s in eine Teilbande des Kernschwingungsspektrums mit den Frequenzen $\nu_s + \nu_{rot}$; entsprechend spaltet sich auch jede Schwingungslinie im optischen Gebiet in eine Teilbande, die ihrerseits wieder aus mehreren Zweigen besteht.

So gruppiert sich um jede im Sichtbaren oder Ultraviolett liegende Elektronenfrequenz eine Bande, die durch Überlagerung der kleineren Frequenzen der Massenkerne und der noch kleineren der Rotationen entsteht. Wir wollen hier auf die Strukturanalyse der optischen Banden als zu weit führend nicht eingehen, und verweisen bezüglich aller näheren Details auf den zitierten Aufsatz. Ihr Studium gehört aber durchaus in den gedanklichen Zusammenhang des von uns umgrenzten Gebietes der Ultrarotforschung, denn in dem Einfluß der Ultrarotfrequenzen im optischen Gebiet dokumentiert sich die Lage der Kernmassen und ihre Bindungskräfte. Und bei homöopolaren symmetrischen Molekülen (H_2, N_2), die kein elektrisches Moment aufweisen, tritt die Bewegung der Massen nur hier in Erscheinung (weil die Elektronensprünge ein elektrisches Moment verursachen), während im langwelligen Gebiet überhaupt keine Linien auftreten.

Wenden wir uns also dem uns hier besonders interessierenden, einfachen Fall zu, in dem die Quantenzahlen der Elektronenenergien un-

geändert bleiben ($\nu_e = 0$). In einem zweiatomigen Molekül (Hantelmodell) schwingen die Kerne längs ihrer Verbindungslinie mit endlicher Amplitude und (in erster Näherung) einer Energie:

$$W_e = nh\nu_0 \ (1 - xn) \ (n = 1, 2, 3 \ldots) \tag{3}$$

Dies ist der Ausdruck für die Energie eines anharmonischen Oszillators, ν_0 entspricht der Frequenz des entsprechenden harmonischen Oszillators, der mit unendlich kleiner Amplitude schwingt. Der kleine Faktor x ist die „Verstimmung", in ihm äußert sich der Einfluß der asymmetrischen Bindungskräfte, die von den Elektronen herrühren. Ein solcher anharmonischer Oszillator führt keine reine Sinusschwingung aus, sondern seine Schwingung stellt sich gemäß einer Entwicklung in eine Fourierreihe als Überlagerung von Grundton und Obertönen dar. Die Quantenzahl des anharmonischen Oszillators darf sich um beliebige Einheiten ändern.

Die Frequenzen der Schwingung sind:

$$\nu_s = (n_1 - n_2)\,\nu_0 - (n_1^2 - n_2^2)\,\nu_0 x\,. \tag{4}$$

Aus den Experimenten ist bekannt, daß bei gewöhnlichen Temperaturen der schwingungslose Zustand ($n_2 = 0$) der wahrscheinlichste ist. Das Molekül wird also auch bei Strahlungsvorgängen fast immer in diesen Endzustand zurückkehren[1]). In diesem Falle hat das System der Schwingungslinien die folgenden Frequenzen:

$$\nu_0(1 - x), \quad 2\nu_0(1 - 2x), \quad 3\nu_0(1 - 3x) \ldots .$$

Ist aber der Endzustand ein höher energetischer, speziell z. B. $n_2 = 1$, dann tritt ein zweites System von Kernschwingungen auf, das nunmehr gegen das erste (gemäß dem Einfluß des in n quadratischen Gliedes) etwas verschoben ist.

Um das gesamte Kernschwingungsspektrum zu berechnen, muß man nach dem oben gesagten nun auch noch die Rotationsenergie kennen. Die Frage der Quantelung der Rotationsenergie ist eine sehr schwierige, wenn man bedenkt, daß die Kreiselbewegungen des Moleküls durch den Drehimpuls der kreisenden Elektronen im Molekülinnern mitbestimmt werden. Alle Impulse und Drehimpulse sind gemäß der Quantentheorie als ganze Vielfache von $h/2\pi$ von gleicher Größenordnung. Daher ist der Einfluß des Elektronenimpulsmomentes bei Berechnung von W_{rot} nicht zu vernachlässigen.

Kramers (*8*) betrachtet in der schon erwähnten Untersuchung beliebige, mehratomige Moleküle, die er, mit ruhenden Kernen, als starre Körper auffaßt, in deren Innern die Elektronen frei um eine feste Achse, die mit der Figurenachse starr verbunden ist, rotieren. Er stellt den Energieausdruck für solche „Kreiselkörper mit eingebautem Schwungrad" auf. In Gemeinschaft mit Pauli (*19*) spezialisiert er

[1]) Das gilt für die Emission; bei Absorptionsvorgängen ist natürlich n_2 die Quantenzahl des Anfangszustandes, n_1 die des Endzustandes.

seine Formeln für den Fall zweiatomiger Moleküle mit *einem* Trägheitsmoment J. Der *gesamte* Drehimpuls der Molekel ist gleich $\frac{mh}{2\pi}$, worin m eine *ganze* Zahl ist. In gleicher Ebene wie die Resultierende des Gesamtimpulses und die Kernverbindungslinie liegt auch noch das resultierende Impulsmoment des „Elektronenkreisels", unter einem beliebigen, aber quantenmäßig bedingten Winkel zur Kernverbindungslinie. Die Rotationsenergie des gesamten Körpers wird:

$$W_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 J}\left(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varepsilon\right)^2 = m^{*2} hB \qquad (5)$$

wenn wir $m^* = \sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varepsilon$, $\quad B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ setzen.

Darin bedeuten σ und ε die Komponenten des Elektronenimpulses parallel, bzw. senkrecht zur Kernverbindungslinie.

Zu einem analogen Ausdruck gelangt KRATZER (*20*), der allgemein mit Hilfe der Störungstheorie ein System von Elektronen und *zwei* Atomkernen durchrechnet. Auch er nimmt, mangels genauer Kenntnis der Elektronenkonfiguration, an, daß die Resultierende des Elektronenimpulses unter einem Winkel zur Kernverbindungslinie liegt. Er betrachtet aber die Molekel nicht als starr, sondern berücksichtigt, daß das Trägheitsmoment infolge der Kernschwingung periodisch veränderlich und sein Mittelwert von der Oszillationsquantenzahl n und der Elektronenkonfiguration abhängig ist. Dann folgt.:

$$W_{rot} = m^{*2} hB\,(1 - \alpha n). \qquad (6)$$

Dabei müssen in der als starr betrachteten Molekel m und ε gleiches Vorzeichen haben; im Falle der Deformierbarkeit kann die Molekülrotation auch entgegengesetzt zum Elektronenimpuls erfolgen. α ist ein kleiner Faktor, der die Abhängigkeit von der Elektronenkonfiguration beschreibt.

Ist speziell $\sigma = 0$, so steht das Elektronenimpulsmoment senkrecht zur Kernverbindungslinie; die Molekel führt eine reine Rotation, keine Präzessionsbewegung aus. Dann wird $m^* = m - \varepsilon$, das Korrespondenzprinzip erlaubt für m die Übergänge ± 1 und für die Rotationsfrequenzen folgt (mit Vernachlässigung des kleinen Faktors αn)

$$\nu_{rot} = (1 \pm 2\,(m - \varepsilon))\,B = (1 \pm 2m^*)\,B \qquad m = 1, 2, 3 \ldots . \qquad (7)$$

Die Größe $m^* = m - \varepsilon$ wird als „Laufzahl" bezeichnet.

Leider ist bis jetzt noch kein Rotationsspektrum eines zweiatomigen Moleküls aufgelöst worden, so daß Formel (7) nicht an der Erfahrung geprüft werden kann. Für das Kernschwingungsspektrum aber resultiert aus (*4*), (*6*) und (*7*) das System:

$$\begin{aligned} \nu = (n_1 - n_2)\,\nu^\circ - (n_1^{\,2} - n_2^{\,2})\,x\,\nu^\circ + (1 \pm 2\,m^*)\,B + \ldots . \\ [(m^* \pm 1)^2 n_1 - m^{*2} n_2]\,\alpha B \end{aligned} \qquad (8)$$

und dieser Ausdruck läßt sich an den vorliegenden Messungen für Halogenwasserstoffe einer Prüfung unterziehen. Zunächst ist aus (8) und (4) zu schließen, daß die Schwingungslinie ν_s nicht in der Bande auftritt; das ist auch mit der Erfahrung in Einklang zu bringen.

Abb. 1 (*A*) zeigt die Darstellung der Doppelbande des Chlorwasserstoffes (Grundfrequenz), nach den neuesten Messungen von Colby, Meyer und Bronk (9). Bei zunehmenden Frequenzen rücken die Linien näher aneinander, entsprechend dem Einfluß des Wechselwirkungsgliedes von Oszillation und Rotation in (8). Die Bande hat einen positiven und einen negativen Zweig, entsprechend den erlaubten Quantensprüngen $\Delta m = \pm 1$, die sich in erster Näherung symmetrisch um die Wellenlänge 3,46 μ gruppieren. Die Nullinie, die man erhält, wenn man in der Serienformel (8) $m = 0$, also die Laufzahl $m^* = -\varepsilon$ setzt, fällt aus.

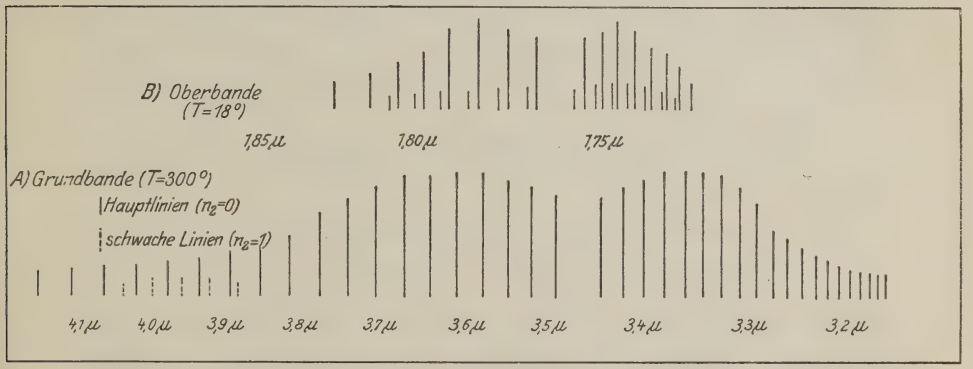


Abb. 1 (aus Astrophysical Journal Bd. 57, 1923).

Dieses Ausfallen der Nullinie hat früher den Theoretikern viel Kopfzerbrechen gemacht. Daß der rotationslose Zustand ($m = 0$) an und für sich sehr unwahrscheinlich ist, auch als Anfangs- oder Endzustand der Rotation, ist anzunehmen. Schwierigkeiten aber bereitete die Tatsache, daß die Breite der Lücke zwischen den beiden Bandenzweigen fast genau doppelt so groß ist, wie die Distanz zweier benachbarter Linien. Wenn aber die Sprünge $m = 1 \rightarrow 0$ (Emission) oder $m = 0 \rightarrow 1$ (Absorption) nicht auftreten, dann kann man die Breite dieser Lücke nur so erklären, daß man für ε den Wert $^1/_2$ setzt, also die Laufzahl $m^* = m - {}^1/_2$ *halbzahlige Werte* annehmen läßt.

Für diese halben Laufzahlen hat sich in der Literatur vielfach der Name „Halbquanten" eingenistet. Da eine solche Bezeichnung leicht zu dem Mißverständnis Anlaß geben könnte, als ob die Theoretiker sich bereit gefunden hätten, die quantenmäßig bedingten Impulse beliebig zu unterteilen, so sei ausdrücklich betont, daß in der Tatsache, daß

man die Resultierende des Elektronenimpulses gleich $p \frac{h}{2\pi}$ (p = *beliebige* gebrochene Zahl) setzt, nichts anderes liegt, als daß man den Gesamteffekt von Wirkungen, die man im einzelnen nicht kennt (Elektronenbewegungen), als Rechengröße in die Serienformel einführt und aus dem Experimente bestimmt. Damit ist aber nicht gesagt, daß irgendeine Quantenregel verletzt werden müßte, wenn man, falls die Konfiguration der Elektronen heute schon[1]) genau bekannt wäre, aus ihr diese Größe zahlenmäßig berechnen wollte.

Bei den ultraroten Halogenwasserstoffbanden und bei manchen optischen Banden hat sich nun gerade die Wahl des Zahlenwertes $^1/_2$ für ε als zweckmäßig erwiesen.

Mit Hilfe dieses Parameters hat neuerdings COLBY (*8*) den Verlauf der Grundbande des Kernschwingungsspektrums von HCl unter Berücksichtigung aller neu gemessenen Linien dargestellt und die Konstanten der Kratzerschen Formel neu berechnet. Entspricht dieses bei Zimmertemperatur gemessene Spektrum dem Oszillationsquantensprung $n_1 = 1$, $n_2 = 0$, so stellt Kurve *B* die von IMES gemessene zugehörige Oberbande (Oktave) (*17*) ($n_1 = 2$, $n_2 = 0$) dar. In ihr wird bekanntermaßen das Auftreten neuer schwacher Linien zwischen den Hauptlinien durch die Wirkung der Isotopen des Chloratoms erklärt.

COLBY, MEYER und BRONK (*9*) beobachteten ferner in der Grundbande das Auftreten neuer schwacher Absorptionslinien (in der Abbildung gestrichelt in der Gegend $3{,}9 - 4{,}1\ \mu$ gezeichnet), wenn sie das HCl-Gas auf etliche Hundert Grad erhitzten. Zu ihrer Erklärung ziehen sie folgende Überlegung heran. Nach dem Verlaufe der spezifischen Wärme der Gase bei hohen Temperaturen ist anzunehmen, daß im erhitzten Gase ein Teil der Molekel auch dann intramolekulare Schwingungen aufweisen wird, wenn sie nicht durch Strahlung angeregt werden. Es werden also schon zu Beginn des Strahlungsprozesses sich ein Teil der Molekel in einem Schwingungszustand ($n_2 \neq 0$) befinden. COLBY berechnet nun gemäß dem Kombinationsprinzip aus den Konstanten und Frequenzen der Grund- und ersten Oberbande bei Zimmertemperatur die Schwingungsfrequenz, die den Oszillationsquantenzahlen $n_1 = 2$, $n_2 = 1$ entspricht, und die Lage der Linien in ihrer Rotationsschwingungsbande. Es ergibt sich durch die konsequente Annahme halber Laufzahlen eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit der bei hohen Temperaturen gemessenen Serie.

Aber noch einen dritten unabhängigen Beweis, daß die verwendeten Annahmen in dem Bau der HCl-Molekel eine reale Basis finden, erbringt

[1]) Es sei daran erinnert, daß man an vielen Stellen der Atomtheorie (Zeemaneffekt, Magnetonen usw.) gleichfalls gezwungen ist, mit unganzen „effektiven" Quantenzahlen zu rechnen.

E. F. Barker (*1*). Hettner hat (1920) gezeigt, daß ein elektrisches Feld als Analogon zum Stark-Effekt eine Aufspaltung der ultraroten Absorptionslinien der Gase in mehrere Komponenten zur Folge haben müßte. Bei den HCl-Linien wäre mit den erreichbaren Mitteln dieser Aufspaltungseffekt im allgemeinen nicht beobachtbar, nur bei *einer* Linie nahe der Bandenmitte müßte, wenn man mit Hettner ganze Laufzahlen annimmt, eine deutlich beobachtbare Aufspaltung eintreten. Durch die Annahme halber Laufzahlen im Sinne unserer obigen Ausführungen müßte aber, wie Kramers und Pauli bemerken, die Sonderstellung dieser Linie verschwinden. Barker untersucht nun das Verhalten der HCl-Bande bei 3,5 μ in einem elektrischen Felde und findet keinerlei beobachtbaren Aufspaltungseffekt. So leitet auch dieses Resultat wieder zu der Folgerung, daß im HCl-Molekül die Resultierende des Elektronenimpulsmomentes mit der Kernverbindungslinie einen rechten Winkel einschließt.

Eine systematische Untersuchung der Oberschwingungen von CO, HCl und HF führen Schäfer und Thomas (*39*) bei Zimmertemperatur durch und geben eine Zusammenstellung eigener und fremder Messungen. (Tabelle 1.)

Tabelle 1.

	Grundschwingung	Oktave	Duodezime
CO. .	4,67	2,35	1,573
HCl .	3,46	1,76	1,190
HF. .	2,52	1,27	—
HBr .	3,31	1,98	—

Die Werte Grundton: Oktave: Duodezime verhalten sich, der Theorie entsprechend, bei CO und HCl wie

$$\nu_0(1 - x) : 2\,\nu_0(1 - 2x) : 3\nu_0(1 - 3x)$$

und erlauben, die „Verstimmung" x genau zu ermitteln (*39*). Die Festlegung der höheren Obertöne ist sehr schwierig, weil ihre Intensität rapide abnimmt. Dennoch scheint die Folgerung von Tartakowsky (*44*), daß theoretisch überhaupt nur eine endliche Anzahl von Obertönen auftreten darf (d. h. die Oszillationsquantenzahl n_1 soll eine endliche obere Grenze haben), nicht zutreffend zu sein.

Wir haben im HCl ein Molekül betrachtet, das eine einfache Rotationsbewegung ausführt. Wie steht es nun aber mit komplizierter gebauten, z. B. mehratomigen Molekülen?

Wenn die Komponente des Elektronenimpulses um die Figurenachse, σ, nicht verschwindet, so führt die Molekel eine allgemeine Kreiselbewegung (Präzession) aus. Nach dem Korrespondenzprinzip sind für solche Systeme auch Zustände erlaubt, bei denen mit einer Änderung

der Oszillationsenergie (Δn = beliebige ganze Zahl) nicht auch zugleich eine Änderung der Rotationsenergie verbunden ist. Es darf also auch der Fall $\Delta m = 0$ eintreten, d. h. es tritt die Schwingungslinie (ν_s) bzw. ein „Nullzweig" in der Bande auf.

Abb. 2 zeigt einen Teil der Absorptionsbanden des Ammoniaks, NH_3, die Schirkolk (*40*) im Gebiete von 1—13 μ aufgenommen hat. Die serienmäßige Darstellung dieser Banden wurde wegen ihrer Kompliziertheit noch nicht durchgeführt; die Abbildung zeigt aber sehr schön die drei Zweige der Teilbande bei 6 μ (positiver, negativer, Nullzweig).

Cooley (*10*) stellt auch in der Methanbande (CH_4) bei 3,3 μ den Nullzweig fest. Bei tiefen Temperaturen (wenn große Quantenzahlen

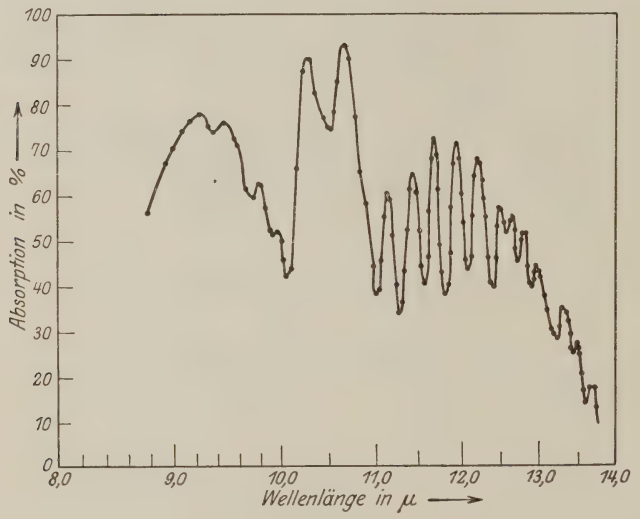


Abb. 2.

nicht mehr auftreten) wird der Nullzweig in seiner Breite stark reduziert und zieht sich auf das Zentrum zurück. Die Serie läßt sich auch hier wieder formell angenähert durch halbe Laufzahlen darstellen (Barker), aber dieser Darstellung liegt jetzt ein anderer physikalischer Tatbestand, ein anderer Bewegungsmechanismus zugrunde, wie bei der HCl-Molekel. Über die Absorption komplizierter gebauter Moleküle, z. B. auch organischer Verbindungen, liegen viele Messungen vor. Die Versuchsresultate sind aber zu kompliziert und zu unsystematisch, um sie theoretisch verwerten zu können.

Im großen und ganzen ist das vorliegende experimentelle Material an stark aufgelösten ultraroten Absorptionsspektren, wie sie zur Aufklärung des Molekülbaues dienen könnten, noch herzlich gering. Die Theorie böte heute schon genug Handhaben, um Schlüsse über die Trägheitsmomente und die Lage der Kerne, sowie über ihre Bindungs-

kräfte aus den Konstanten der Bandenformel für einfach gebaute Moleküle zu ziehen. Für den Experimentator liegt hier noch ein weites Feld der Betätigung offen.

§ 5. Eigenfrequenzen der Kristalle.

Über die Verteilung der Eigenfrequenzen der Kristalle sind von M. Born (*3*) und seinen Mitarbeitern allgemeine Resultate abgeleitet worden unter der Annahme, daß das Kristallgitter als die Translationsgruppe einer bestimmten Konfiguration von ϱ Partikeln ($[\varrho - p]$ Elektronen und p Atomkernen), der sogenannten Basis, aufzufassen ist. Einen solchen Kristall nennt man p-atomig.

Die Kräfte, die zwischen den einzelnen Bausteinen eines solchen Gitters wirken (Zentralkräfte) sind, wie man durch quantentheoretische Überlegungen[1]) annehmen muß, alle von ungefähr gleicher Größenordnung. Die Lage der Eigenfrequenzen wird also demnach wesentlich nach der Größe der Massen ihrer Träger in zwei Gruppen zerfallen: in eine Gruppe schneller (ultravioletter) Schwingungen der kleinen Elektronenmassen, in eine Gruppe langsamer (langwelliger) Schwingungen der größeren Atommassen. Im allgemeinsten Falle ergibt sich, daß, wenn die Zahl der Freiheitsgrade der Basiskonfiguration 3ϱ ist, $3(\varrho - p)$ Elektronenschwingungen und 3 sehr langwellige (mechanische) Eigenfrequenzen resultieren, die den Schwingungen des Gitters nach den drei Translationsrichtungen des Raumes entsprechen. *Die Zahl der Eigenfrequenzen der Atome aber ist* $3\ (p - 1)$, ihre Wellenlänge liegt in jenem Bereiche des Spektrums, den wir als den *ultraroten* abgegrenzt haben. In Spezialfällen können, wie in jedem mechanischen System, je nach den Symmetrieverhältnissen der Anordnung, eine Anzahl von Eigenfrequenzen zusammenfallen.

Es ist einleuchtend, wenn auch die Einzelheiten des physikalischen Vorganges heute noch nicht aufklärbar sind, daß eine einfallende elektromagnetische Welle durch das Feld, das durch die Schwingungen eines solchen Verbandes elektrisch geladener Oszillatoren, wie es der Kristall darstellt, entsteht, affiziert werden muß. Eine Welle, die sich durch ein derartiges Aggregat geladener, schwingender Partikel durchdrängen will, wird natürlich in ihrer Fortpflanzungsgeschwindigkeit (Brechungsexponent) entsprechend beeinflußt. Diese Beeinflussung hängt ab von der Größe der gegenseitigen Bindungskräfte der Teilchen und von ihren Massen, — also von den Eigenfrequenzen des durchsichtigen Mediums und von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung.

Der Gedanke, den Verlauf des Brechungsexponenten durchsichtiger Medien in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit der Lage der Eigen-

[1]) Es müssen alle Impulse endlich fein und zwar ganzzahlige Vielfache von $\frac{h}{2\pi}$.

frequenzen in Verbindung zu bringen, lag wesentlich in seiner heutigen molekulartheoretischen Form schon der Dispersionstheorie in der Fassung von Drude zugrunde. Die Drudesche Theorie gab Veranlassung, die Lage der Eigenfrequenzen angenähert aus der Dispersionskurve zu erschließen und experimentell zu suchen, sie führte Rubens zur Entdeckung der ultraroten Reststrahlen.

Die Lage der Eigenfrequenzen durchsichtiger Medien dokumentiert sich bekanntlich im Spektrum durch Stellen hohen Reflexionsvermögens und hoher Absorption, die praktisch nahezu zusammenfallen. Durch Absorptions- und Reflexionsmessungen sind nun in neuerer Zeit im ultraroten Spektrum vielfach die Eigenfrequenzen ermittelt worden.

Wenn man die Bindungen zwischen den Atomen und den ihnen zugehörigen Elektronenschalen zunächst als starr betrachtet, so kann man mit dieser Vernachlässigung den gesetzmäßigen Aufbau des Kristalls aus Atomen oder Ionen untersuchen. Von den Kohäsionskräften, die zwischen diesen Bausteinen herrschen, und die nach den modernen Anschauungen wesentlich elektrischer Natur sind, werden die Kräfte bedingt, die notwendig sind, das Gitter zu deformieren. Da nun einerseits die Kohäsionskräfte mit den Werten der ultraroten Eigenfrequenzen enge zusammenhängen, anderseits die Deformationsverhältnisse sich in den elastischen Konstanten ausdrücken, so ist einzusehen, daß sich gesetzmäßige Beziehungen zwischen den elastischen Konstanten (Kompressibilität usw.) und den gemessenen Reststrahlfrequenzen[1]) ergeben müssen, aus denen rückwärts wieder bei bekannten Massen auf die Gitterkräfte geschlossen werden kann.

Aber nicht nur die mechanischen Kräfte, die das Gitter deformieren können, auch die thermischen Energien (spezifische Wärme, Schmelzwärme, Sublimationswärme) die notwendig sind, um den Gitterverband zu lockern oder aufzulösen, sind bestimmt durch die Kohäsionskräfte. Daher ist es klar, daß für die modellmäßige Deutung aller dieser Größen die Kenntnis der Reststrahlfrequenzen eine bedeutsame Rolle spielt.

Hinsichtlich ihrer Dispersion ist aber nicht nur der Verlauf des Brechungsexponenten, sondern auch die Lage der optischen Symmetrieachsen im Kristall (Rubens, Göns) und die spezifische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Kristallen (z. B. in $NaClO_3$, $NaBrO_3$) durch die Gitterstruktur und damit durch die Massenschwingungen bedingt.

Experimentell hat man durch Reflexionsmessungen zwei Gruppen von Eigenfrequenzen der Kristalle festgestellt: die im langwelligen (30—150 μ) Gebiet liegenden Maxima, die Rubens (*23*) und seine Mitarbeiter größtenteils durch Verwendung von Reststrahlanordnungen gemessen haben. Und eine im kurzwelligen Ultrarot (etwa 2—40 μ)

[1]) Die experimentell bestimmte Reststrahlwellenlänge muß dabei nach einer von Försterling (1920) angegebenen Methode auf die Eigenwellenlänge korrigiert werden (*3*).

liegende Gruppe von Eigenschwingungen, die nur bei mehr als zweiatomigen Kristallen auftritt. Mit ihrer Untersuchung haben sich besonders eingehend im Gebiete von 2—20 μ Cl. Schäfer und seine Mitarbeiter befaßt (*38, 6, 37, 41*).

Das Charakteristische ist nun, daß die kurzwelligen Eigenschwingungen bei allen Verbindungen, die das gleiche komplexe Ion haben, z. B. bei allen Karbonaten, Sulfaten, Chloraten, wie Schäfer und Schubert zuerst festgestellt haben, nahezu die gleichen Frequenzen zeigen, fast unabhängig vom Metallion. Bei den langwelligen Reststrahlen läßt sich keinerlei derartige Gesetzmäßigkeit auffinden.

Man schreibt daher die „kurzwelligen" Eigenfrequenzen den *inneren Schwingungen* des CO_3-, SO_4-, ClO_3-Ions zu. Der Annahme, daß deren Atomkerne durch besonders starke Bindungen gekoppelt sind, entspricht auch die Tatsache der größeren Frequenz dieser Schwingungen. Die langsameren, *äußeren* Eigenfrequenzen entstehen, indem das Gitter der Anionen gegen das der Kationen schwingt.

Der charakteristische Unterschied der inneren und äußeren Schwingungen zeigt sich auch bei der Auflösung des Kristalls: die inneren Schwingungen bleiben in der Salzlösung erhalten, die äußeren verschwinden infolge der Dissoziation. Es geht also auch daraus hervor, daß die Kräfte, die die Komplexgruppe zusammenhalten, größer sind als die Kräfte, die zwischen Anion und Kation wirken.

Als Beispiel innerer Schwingungen seien die Frequenzen der NO_3 Gruppe zusammengestellt:

Substanz	λ_1	λ_2	λ_3
$NaNO_3$.	7,12 μ	12,04 μ	14,44 μ
KNO_3 .	7,18	12,35	15,14
$RbNO_3$.	7,14	12,32	15,24
$SrNO_3$.	7,28	12,36	15,36
$BaNO_3$.	7,30	13,74	15,58
$RbNO_3$.	7,72	13,94	15,92
$HgNO_3$.	8,06	12,50	15,92

Aber die schwingende Molekülgruppe muß nicht immer das Anion, sie kann auch das Kation bilden; so treten in den von Reinkober (*29*) beobachteten Ammoniumhalogeniden durchwegs Reflexionsmaxima bei 3,20, 5,85, 7,00 auf; bei NH_4SO_4 und NH_4NO_3 kommen außerdem aber noch die der Sulfat- bzw. Nitratgruppe eigentümlichen Frequenzen vor. Hingegen hat das $NaNO_3$ seine langwelligen Frequenzen bei 46 μ und 110 μ, $PbNO_3$ eine Frequenz bei 79 μ, NH_4Cl bei 51.5 μ, NH_4Br bei 59.3 μ ohne daß man hier Gesetzmäßigkeiten erkennen könnte.

Will man das Spektrum der Eigenfrequenzen eines Kristalls vollständig erforschen, so gilt es, Sorge zu tragen, daß neben Schwingungen

großer Intensität nicht diejenigen schwacher Intensität der Beobachtung entgehen. Im langwelligen Ultrarot wird man dies nur unter Anwendung großer Vorsicht vermeiden können; bei Messung des Reflexionsvermögens nur für sehr diskrete Spektralgebiete, wie dies Rubens tat, werden schwache Maxima leicht der Messung entgehen. Das gleiche kann aber auch vorkommen, wenn die Wellenlänge eines Reflexionsmaximums gerade mit einer starken Absorptionsbande des Wasserdampfes, der in der Zimmerluft enthalten ist, zusammenfällt.

Unvergleichlich größere Genauigkeit ist der Messung mit Prismenspektrographen zuzuschreiben, wie sie im kurzwelligen Gebiete möglich ist. Aber auch hier können leicht schwache Reflexionsmaxima neben den starken Maximis übersehen oder zumindest sehr undeutlich beobachtet werden. Die empfindlichste und zugleich bequemste Methode ist unstreitig die der Messung der Absorption. Selbst bei Stellen schwacher Absorption können die Schichten so dick gemacht werden, daß ein hinreichender Effekt beobachtbar ist. So werden gerade an Stellen, wo das Reflexionsvermögen eine schwache Erhebung (schwache Intensität der Eigenfrequenzen) zeigt, die Absorptionsmessungen alle Details enthüllen. Aber an Stellen sehr hohen Reflexionsvermögens versagt die Absorptionsmethode — weil hier der Absorptionskoeffizient in dem ganzen, der Eigenwelle benachbarten Gebiet so groß wird, daß man nicht hinreichend dünne Schichten der Substanz herstellen kann, um noch Unterschiede in der Absorption bei verschiedenen Wellenlängen festzustellen.

Aber nicht alle Frequenzen der Eigenschwingungen, die das Gitter, als mechanisches System betrachtet, ausführen kann, müssen auch tatsächlich optisch beobachtbar sein. Auf eine einfallende Strahlung kann nur dann Resonanz eintreten, wenn bei der betreffenden Eigenschwingung ein elektrisches Moment auftritt, das eine Komponente parallel zur Richtung des Strahlungsfeldes hat. Wenn der Vektor des bei einer Eigenschwingung auftretenden Momentes normal steht zu dem elektrischen Vektor einer einfallenden polarisierten Strahlung, dann tritt kein Reflexionsmaximum auf. Und selbstverständlich dokumentiert sich die Eigenschwingung nicht, wenn das elektrische Moment überhaupt Null ist.

Schwingungen, bei denen kein elektrisches Moment auftritt, heißen *inaktive*. Im Gegensatz dazu werden die im Strahlungsfelde beobachtbaren Eigenfrequenzen *aktive* genannt. Sämtliche aktiven Eigenfrequenzen sind nur in regulären Kristallen nach allen Achsenrichtungen gleich ausgeprägt. Im einachsigen bzw. zweiachsigen Kristall werden nach den zwei bzw. drei verschiedenen Achsenrichtungen auch die bei den Eigenschwingungen auftretenden elektrischen Momente verschieden gerichtet sein. Daß die Richtungen der Eigenschwingungen im anisotropen Medium eine Rolle spielen, sieht man ja auch schon

darin, daß der Dispersionsverlauf des Brechungsexponenten und somit die Konstanten der Dispersionsformel nach den verschiedenen Achsenrichtungen nicht gleich sind. Man wird also den einachsigen Kristall parallel oder senkrecht zur optischen Achse, den zweiachsigen Kristall nach jeder seiner drei Achsenrichtungen *a b c* orientiert, im polarisierten Licht untersuchen, um festzustellen, welche Eigenschwingungen den verschiedenen Achsen zuzuordnen sind. Abb. 3 zeigt als Beispiel den Dichroismus des einachsigen Natrium-Kaliumsulfats. Alle anisotropen Sulfate zeigen ein gemeinsames Maximum der Reflexion bei 9 μ, dessen Struktur, im natürlichen Lichte untersucht (mittlere Kurve), deut-

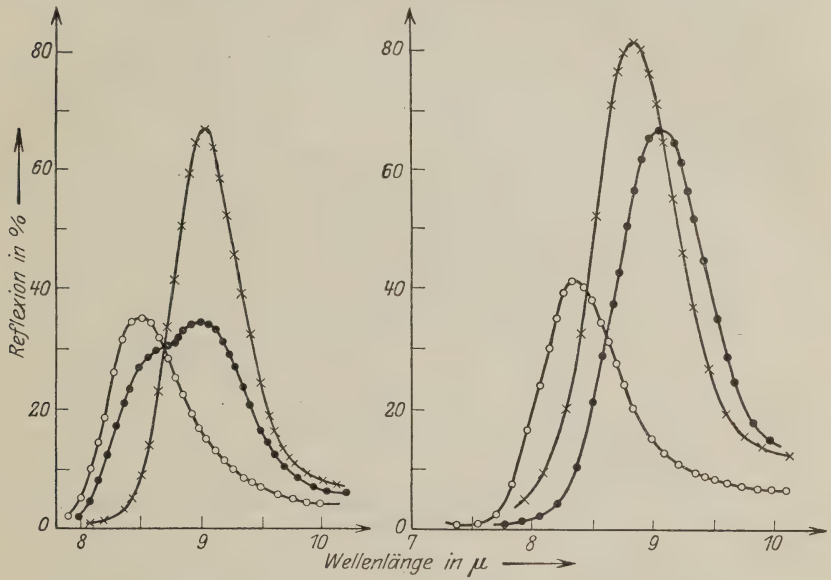


Abb. 3.

o o o Elektr. Vektor ‖ opt. Achse
× × × Elektr. Vektor ⊥ opt. Achse
• • • Natürliche Strahlung

Abb. 4.

× × × Elektr. Vektor ‖ *a*-Achse
• • • Elektr. Vektor ‖ *b*-Achse
o o o Elektr. Vektor ‖ *c*-Achse

(Aus Annalen der Physik Bd. 50, 1916.)

lich komplex ist. Beleuchtet man aber den Kristall mit polarisiertem Licht, mit elektrischem Vektor normal oder parallel zur optischen Achse, dann treten im ordentlichen und im außerordentlichen Strahl zwei scharf ausgeprägte Eigenschwingungen auf, die nicht nur verschiedene Wellenlänge, sondern auch verschiedene Dämpfung haben. Abb. 4 führt den Trichroismus eines zweiachsigen Kristalls (Cölestin $Sr\,SO_4$) für das Reflexionsmaximum bei 9 μ vor Augen. Abb. 5 zeigt die Messungen von Rubens und Liebisch am Cölestin im langwelligen Gebiet. Es entspricht also die Form sowohl der äußeren wie der inneren Schwingungen den Symmetrieverhältnissen des Gitters. Daraus geht

hervor, daß auch die inneren Schwingungen der Molekülkomplexe Raumgitterschwingungen sind.

Die Zahl der aktiven Eigenschwingungen des Gitters aus einer Betrachtung der Symmetrieverhältnisse für alle 230 möglichen Raumgitter theoretisch erschlossen zu haben, ist das Verdienst einer in Göttingen ausgeführten Arbeit von Brester (*42*). Er zeigt, daß die Schwingungsformen, d. h. die Art, wie die Ionen im Gitter gegeneinander schwingen, mit den Symmetrieeigenschaften des Kristalles zusammenhängen. Es gelingt ihm, für alle 32 Symmetrieklassen (endliche Punktgruppen) die bei den Kristallen vorkommen, diese Schwingungsformen festzulegen, unter der Annahme, daß die p Atomkerne

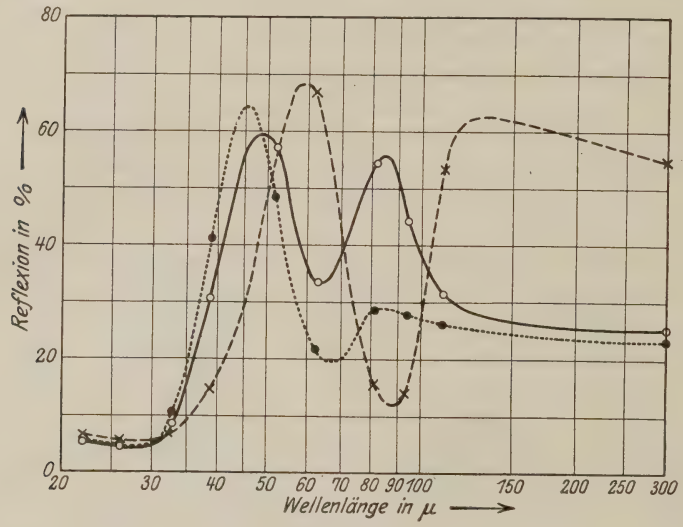


Abb. 5.
○ ○ ○ Elektr. Vektor ∥ a-Achse. ××× Elektr. Vektor ∥ b-Achse
• • • Elektr. Vektor ∥ c-Achse
(Aus Sitzungsberichte der Berliner Akad. d. Wissensch. 1919.)

einer jeden Basisgruppe starre Ionen sind, zwischen denen konservative Kräfte wirken. So kann er auf die für jede Symmetrieklasse auftretende Anzahl von aktiven und inaktiven Schwingungen und auf die Richtung der dabei auftretenden elektrischen Momente schließen. Es ergeben sich nun einerseits durch den analogen Bau der Schwingungsgleichungen[1])

[1]) Jedes einzelne der p Partikel, die die Basis bilden, und die in der durch die drei Grundvektoren des Gitters aufgespannten „Elementarzelle" des Kristalls liegen, ist für alle unendlich vielen Zellen gleichwertig. Durch eine auffallende polarisierte langwellige Strahlung werden sie auch in gleicher Weise beeinflußt. Verbindet man alle Partikel gleicher Frequenz und Amplitude zu einem starren Raumgitter, so baut sich der ganze Kristall aus p einfachen ineinandergeschachtelten Gittern auf und hat $3(p-1)$

anderseits auf Grund des kristallographischen Gesetzes des „Isomorphismus" die Möglichkeiten, die für endliche Punktgruppen gewonnenen Resultate auf die unendlichen Raumgitter zu übertragen.

Brester (*42*) vergleicht seine Resultate mit den experimentellen Befunden und findet im großen und ganzen so gute Übereinstimmung, wie man bei der Einfachheit seiner Annahmen und der teilweisen Unzuverlässigkeit der Messungen nur erwarten kann. Wo weniger Eigenfrequenzen beobachtet sind als berechnet, kann man sich damit trösten, daß schwache Maxima der Beobachtung entgangen sind. Unaufgeklärt ist der Fall des Flußspats (CaF_2), wo nach der Theorie nur *ein* Maximum auftreten darf und Rubens deren zwei (bei 23 und 33 μ) beobachtet hat.

Aber in den meisten Fällen stimmt die Theorie mit der Erfahrung: für den einachsigen Kalkspat z. B. sollen drei aktive Schwingungen mit elektrischem Moment parallel zur optischen Achse, fünf mit Moment senkrecht dazu existieren. Tatsächlich haben sich für den ordentlichen Strahl im langwelligen Gebiet 3, im kurzwelligen 2, also im ganzen 5 Maxima ergeben, für den außerordentlichen Strahl hingegen 2 langwellige und 1 kurzwelliges, wie erwartet.

Aus diesen Ergebnissen entspringen die Möglichkeiten, auf Grund von Ultrarotmessungen die Resultate der Röntgenanalyse über Kristallstruktur zu kontrollieren und eventuell zu korrigieren.

Allerdings werden die einfachen Voraussetzungen Bresters noch revidiert werden müssen.

Die Theorie der Kristalle hat zu der Annahme geführt, daß die Schwingungen der Partikel gegeneinander notwendig mit endlicher Amplitude vor sich gehen müssen. Man könnte sonst die thermische Ausdehnung der Kristallgitter und den Anstieg der spezifischen Wärme bei hohen Temperaturen über den Dulong-Petitschen Wert nicht erklären. Sind aber die Schwingungen der Partikel anharmonisch, dann müssen wie bei den freien Gasmolekeln, auch im Kristall Obertöne und Kombinationstöne auftreten.

Schäfer und Thomas (*36, 14, 39*) haben systematisch bei festen Körpern nach solchen (schwachen) Oberbanden gesucht. Sie finden in Absorption bei Cölestin ($SrSO_4$) neben der Grundfrequenz bei 9 μ (8,35 bzw. 9,05), die (schon vorher beobachtete) Oktave bei 4,5 μ, die Duodezime bei 3 μ, die entsprechend der Grundfrequenz in zwei Maxima geteilt ist, schließlich die Doppeloktave bei 2,30 μ. Auch bei Langbeinit und Carborund (SiC) werden die Oberschwingungen aufgefunden. Es ist selbstverständlich, daß auch in Kristallen, wie bei Gasen, nicht die reinen, sondern etwas „verstimmte "Obertöne auftreten.

Freiheitsgrade wie die Basis. Zu jedem aus p einfachen Gittern zusammengesetzten Raumgitter gibt es ein aus p Punkten bestehendes äquivalentes Punktsystem, das dieselben Schwingungsformen zeigt wie das Raumgitter.

Sehr kompliziert ist das Absorptionsspektrum des Kalkspats (mit Grundfrequenzen bei 6, 7, 12 und 14 μ) in dem Schäfer und Thomas auch nach Kombinationsschwingungen mit den langwelligen Frequenzen, die bei 30, 55 und 94 μ liegen, suchen. Inzwischen ist noch eine genauere Durchmessung des Kalkspatspektrums erfolgt, wie aus einer Mitteilung von Schäfer (*39*) hervorgeht. Es muß aber noch viel Material gesammelt werden, um über die Bindungskräfte und die Deformationen, die die Komplexionen im Kristallverband erleiden, Aufschluß zu gewinnen.

In diesem Zusammenhange muß erwähnt werden, daß auch die Struktur des Kristallwassers (*38*) sich nach den Messungen von Schaefer und Schubert den Symmetrieverhältnissen des Gitters anpaßt. Beim Wasser sind sowohl im gasförmigen, flüssigen, wie festen Zustande eine Reihe von kurzwelligen Eigenschwingungen bekannt; diese Schwingungen treten bei den kristallwasserhaltigen Salzen auch im Gitterverbande auf, nur sind sie pleochroitisch (2—3 Maxima), entsprechend den Achsenrichtungen im ein- bzw. zweiachsigen Kristall. Zu dem gleichen Resultat sind auch Vegard und Schjelderup durch Röntgenanalyse der Alaune gekommen.

Um über die Deformation der Ionen und Molekel genaueres zu erfahren, fehlt es noch sehr an systematischen Studien über die zunächst vernachlässigten kleinen Abweichungen, die die Frequenzen der inneren Schwingungen eines Ions (z. B. CO_3) zeigen, wenn sie in verschiedenen Verbindungen auftreten. Auch über die Kräfte, die gleichen Verbindungen im Dampfe, der Flüssigkeit und dem festen Zustande zukommen, weiß man noch nichts. Theoretisch haben Born und Heisenberg (*5*) jüngst den Einfluß der Ionendeformation auf optische und chemische Konstante untersucht und sind zu einer Berechnung der ultraroten Frequenzen diatomiger Moleküle und Ionen aus Atomkonstanten gelangt. Aber es fehlt an spektroskopischen Daten im Ultrarot, um ihre Resultate prüfen zu können. In der gleichen Mitteilung kündigen die Autoren an, daß es ihnen gelungen sei, auch die inneren Schwingungen mehratomiger Ionen (CO_3, SO_4) auf Grund von Strukturannahmen zu berechnen.

v. d. Lingen findet durch Röntgenanalyse, daß *p*-Azoxyanisol im erstarrten und plastischen Zustand keine Strukturveränderung aufweist. Die ultraroten Absorptionsspektren der gleichen Substanz zeigen im festen, anisotrop-flüssigem und amorph-flüssigem Zustand keinen Unterschied. Es wäre wohl der Mühe wert, diese interessanten Resultate nachzuprüfen und ähnliche systematische Untersuchungen folgen zu lassen.

Über den Einfluß der Temperatur auf die ultraroten Spektren hat man noch wenig Material. Man weiß nur, daß bei Temperaturerhöhung, entsprechend der Lockerung der Bindungskräfte, alle Schwin-

gungslinien nach längeren Wellen rücken. Das Reflexionsvermögen für äußere Schwingungen ist häufig sehr hoch (70—90%); die kurzwelligen inneren Schwingungen sind im allgemeinen viel schwächer, das deutet darauf hin, daß in dem engen Verbande eines mehratomigen Ions leicht Störungen vorkommen, durch die einfallende Strahlungsenergie in kinetische Energie (Stöße zweiter Art) verwandelt wird.

Bei tiefen Temperaturen verschwindet die ungeordnete Wärmebewegung. Infolgedessen nimmt hier auch das selektive Reflexionsvermögen bedeutend zu (Reinkober (*29*).

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß auch bei Flüssigkeitsmolekeln die hier und im vorigen Paragraph besprochenen Gesetzmäßigkeiten aufgefunden worden sind. Ellis (*12*) findet z. B. bei organischen Flüssigkeiten (Ölen) eine Reihe von Banden im kurzwelligen Ultrarot bis ins Sichtbare hinein. Diese Schwingungen schreibt er dem CH-Ion zu, dessen Grundschwingung Coblentz bei 6,9 μ beobachtet hat, und stellt noch den siebenten Oberton fest.

Bei Flüssigkeiten treten Eigenfrequenzen auch im sehr langwelligen Gebiet (elektrische Wellen) auf, die für den Dispersionsverlauf der Dielektrizitätskonstante maßgebend sind. Möbius (*27*) bzw. Tear (*45*) untersuchen neuerdings die Absorptions- und Reflexionsmaxima für kurze Hertzsche Wellen (4—27 mm) bei Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Glyzerin. So liefern sie neue Beiträge für die Kenntnis der Dipolmomente dieser Substanzen.

Wir haben in diesem Überblick nur kurz und unvollständig die zahlreichen Fragen berühren können, mit denen die Erforschung der Massenschwingungsspektren in Zusammenhang steht. Ihre Lösung greift vielfach in der Physik benachbarte Gebiete über; so erwartet der Kristallograph Beiträge zur Strukturanalyse, den physikalischen Chemiker interessiert die Beantwortung thermischer Fragen, insbesondere die Darstellung des Verlaufes der spezifischen Wärmen für alle Temperaturen. Von der Auflösung der Bandenspektren in Emission und Absorption darf aber auch der reine Chemiker hoffen, über viele Verbindungen (so die Wasserstoffverbindungen der Metalle) und die Bedingungen der Molekülbildung Aufschlüsse zu erhalten.

Literaturverzeichnis.

1. E. F. Barker: Halbquanten. Astrophys. Journ. **58**, 201. 1923.
2. N. Bjerrum: Bandentheorie. Nernstfestschrift. Halle 1912.
3. M. Born: Dynamik d. Kristallgitter. Enzyklopädie d. Math. Wiss. **5**, 25, 527. 1923. Verlag Teubner, Leipzig.
4. — und W. Heisenberg: Quantelung rotierender Moleküle. Ann. d. Physik **74**, 1. 1924.
5. — — Ionendeformation. Zeitschr. f. Physik. **23**, 388. 1924.
6. K. Brieger: Kristallwasser. Ann. d. Physik **54**, 281. 1918. Dissert. Breslau.

7. C. J. Brester: Reststrahlen. Dissert. Utrecht 1924. Zeitschr. f. Physik **24**, 324. 1924.
8. W. F. Colby: Halbquanten HCl. Astrophys. Journ. **51**, 230. 1920.
9. W. F. Colby, C. F. Meyer und D. N. Bronk: HCl-Bande. Astrophys. Journ. **57**, 7. 1923.
10. W. F. Cooley: CH_4. Ebenda **58**, 303. 1923; Physical. Review (2) **23**, 295. 1924.
11. M. Czerny: Reststrahlen. Dissert. Berlin 1921; Zeitschr. f. Physik **16**, 321. 1923.
12. J. W. Ellis: Flüssigkeiten. Physical. Review **23**, 48. 1924; Journ. Opt. Soc. **8**, 1. 1924.
13. A. Glagolewa-Arkadiewa: Massenstrahler. Zeitschr. f. Physik **24**, 153. 1924.
14. W. Gordon und H. Kallmann: anharmon. Oszillation. Ann. d. Physik **70**, 121. 1923.
15. T. Heurlinger: Bandenspektren. Dissert. Lund. 1917. Zeitschr. f. Physik **1**, 82. 1920; Physikal. Zeitschr. **20**, 188. 1919.
16. K. Hoffmann: σ-Bestimmung. Dissert. Berlin 1922. Zeitschr. f. Physik **14**, 301. 1922.
17. E. J. Imes: Halogenwasserstoffbanden. Astrophys. Journ. **50**, 251. 1919.
18. A. Kramers: Rotationsenergie. Zeitschr. f. Physik **13**, 351. 1923.
19. — und W. Pauli: Banden. Zeitschr. f. Physik **13**, 343. 1923.
20. A. Kratzer: Bandenspektren. Zeitschr. f. Physik **3**, 289. 1920; **16**, 353. 1923; Physikal. Zeitschr. **22**, 552. 1921; Ann. d. Physik **67**, 127. 1922; **71**, 72. 1923; Sitzungsber. d. Bayr. Akad. 1922, 107; Naturw. **11**, 577. 1923.
21. A. Kussmann: σ-Bestimmung. Dissert. Berlin 1923. Zeitschr. f. Physik **25**, 58. 1924.
22. W. Lenz: Bandenspektren. Verh. d. physikal. Gesell. **21**, 632, 1919; Physikal. Zeitschr. **21**, 691. 1920.
23. Th. Liebisch und H. Rubens: Äußere Schwingungen. Berl. Ber. 1919, 198 und 870. 1921, 211.
24. J. Steph. v. d. Lingen: Flüssige Kristalle. Journ. Franklin Inst. **192**, 511. 1921.
25. G. Michel: Reststrahlen. Dissert. Berlin 1921. Zeitschr. f. Physik **9**, 285. 1922.
26. — und A. Kussmann: Schwärzung. Zeitschr. f. Physik **18**, 263. 1923.
27. W. Möbius: Kurze elektr. Wellen. Ann. d. Physik **62**, 293, 323. 1920.
28. E. F. Nichols und J. D. Tear: Kurze elektr. Wellen. Physical. Review (2) **20**, 88. 1922; **21**, 387. 1923.
29. O. Reinkober: Ammoniumsalze. Zeitschr. f. Physik **3**, 1. 1920; **5**, 192. 1921.
30. H. Rubens: Gittermessungen. Berl. Ber. 1921, 8—27.
31. — und K. Hoffmann: Schwärzungsmittel. Ebenda 1922, 424.
32. — und H. Hollnagel: Reststrahlen. Ebenda 1910, 26.
33. — und Kurlbaum: Strahlung des schwarzen Körpers. Ebenda 1900, 590.
34. — und G. Michel: Planckscher Strahlungsgesetz. Ebenda 1921, 590.
35. M. Rusch: Michelsoninterferometer. Dissert. Breslau 1923. Ann. d. Physik (4) **70**, 373. 1923.
36. Cl. Schaefer: Anharmon. Oszillator. Ann. d. Physik (4) **67**, 407. 1922.
37. — Die Eigenfrequenzen der Kristalle. Bericht in Fortschritten der Mineralogie **9**, 31—66. 1924.

38. Cl. Schaefer und M. Schubert: Sulfate u. Karbonate. Ann. d. Physik **50**, 283. 1916. — Dieselben: Nitrate, Kristallwasser. Ebenda **55**, 577. 1918. — Dieselben: Selenate u. Chromate. Zeitschr. f. Physik **7**, 297. 1921. — Dieselben: Chlorate, Bromate, Jodate. Ebenda **7**, 309. 1921. — Dieselben: SiO_2. Ebenda **7**, 313. 1921. — Dieselben: Silikate. Zeitschr. f. techn. Physik **7**, 201. 1922. — Dieselben: Kristallwasser. Ann. d. Physik **55**, 397. 1918; **59**, 583.
39. — und M. Thomas: Oberbanden. Zeitschr. f. Physik **12**, 330. 1923.
40. K. Schirkolk: Dissert. Berlin 1924. Erscheint in der Zeitschr. f. Physik.
41. V. J. Schoonen: Schwefelsalze. Zeitschr. f. Physik **20**, 272. 1923.
42. K. Schwarzschild: Bandenspektren. Berl. Ber. 1916, 548.
43. H. Sponer: Bandenspektren. Dissert. Göttingen 1921. Jahrb. d. philos. Fakultät 1921, 153.
44. P. Tartakowsky: Bandentheorie. Zeitschr. f. Physik **12**, 330. 1923.
45. J. D. Tear: Flüssigkeiten. Physical. Review (2) **21**, 611. 1923. Journ. opt. soc. **8**, 1. 1924.
46. A. Terenin: Photographie im Ultrarot. Zeitschr. f. Physik **23**, 294. 1924.
47. A. Trowbridge: Echelettegitter. Physical. Review (2) **8**, 485. 1916.
48. W. Voege: Thermosäule. Physikal. Zeitschr. **21**, 288. 1918; **22**, 119. 1921.

Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle.

Von **Bernhard Gudden**, Göttingen.

Mit 4 Abbildungen.

§ 1. Wir unterscheiden zwei Arten von Elektrizitätsleitung: solche *mit* Materietransport (Ionen- oder elektrolytische Leitung) und solche *ohne* Materietransport (Elektronen- oder metallische Leitung). Die *erste* ist bekannt an Lösungen von Salzen, Säuren und Basen, in geringem Maße auch an einheitlichen Flüssigkeiten, und besonders an geschmolzenen polaren Verbindungen (Salzschmelzen). Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, meist gerade entsprechend den Zähigkeitsänderungen. Die *zweite* finden wir bei den Metallen und intermetallischen Verbindungen. Die Leitfähigkeit nimmt etwa im Verhältnis der absoluten Temperatur ab. Beimengungen und Störungen aller Art wirken wie Temperaturerhöhung leitfähigkeitsmindernd. In beiden Gruppen ist die Stromdichte in aller Strenge der Feldstärke proportional (Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes).

Zwischen und neben den genannten großen Gruppen gibt es eine Fülle verschiedenartiger, einheitlicher, kristallisierter Stoffe mit Besonderheiten der Elektrizitätsleitung. Wir können an ihnen etwa folgende Einteilung machen:

a) Halbleiter (viele Metallsulfide und -oxyde) mit Elektronenleitung.
b) Feste Elektrolyte mit merklicher Leitfähigkeit (bspw. Silberhalogenide bei Zimmertemperatur).
c) Isolierende Ionengitter (beispielsweise Alkalihalogenide bei Zimmertemperatur).
d) Molekülgitter (beispielsweise Antimonhalogenide, Schwefel).

Allen diesen Stoffen gemeinsam ist starke Leitfähigkeitszunahme mit steigender Temperatur. Bei d) bleibt jedoch der Absolutwert der Leitfähigkeit zum Unterschied von a)—c) bis zum Schmelzen und auch in der Schmelze sehr gering. Die praktische Bedeutung der Elektrizitätsleitung in diesen Nebengruppen steht naturgemäß weit hinter der der Hauptgruppen zurück, aber die Erforschung gerade dieser Übergangs- und Grenzfälle ist geeignet, unsere Kenntnis der Elektrizitätsleitung und des Aufbaues des festen Körpers zu vertiefen. Gerade im Hinblick auf eine Aufklärung der uns auch heute noch völlig rätselhaften metal-

lischen Leitung, haben sich immer wieder Forscher mit diesen Fragen befaßt; zurzeit scheinen jedoch diese Leitungsuntersuchungen vor allem für Atomphysik, Kristallbau und Zusammenhänge von chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften Nutzen zu bringen.

Wir werden im folgenden eine Reihe von Fortschritten etwa des letzten Jahrzehntes ohne Anspruch auf Vollzähligkeit behandeln und uns dabei auf folgende Fragestellungen beschränken:

1. Welche Stoffe leiten elektronisch und welche elektrolytisch?
2. Welche Gesetzmäßigkeiten zeigt die *selbständige* Leitung in festen Ionenleitern?
3. Was wissen wir über die *unselbständige* Leitung in Kristallen? (Lichtelektrische Leitfähigkeit.)

Wir werden sehen, daß die Beantwortung dieser Fragen in den letzten Jahren eine merkliche Förderung erfahren hat und manches unerwartete, wichtige Ergebnis gewonnen ist.

§ 2. Grundfrage ist die nach der Natur der Leitung. Vor Aufklärung von Einzelheiten muß *sicher*gestellt sein, ob Ionen- oder Elektronenleitung, möglicherweise sogar gemischte Leitung vorliegt. Versäumnisse in dieser Beziehung haben schon manchen Fehlschluß zur Folge gehabt. Diese Frage nach der Natur der Leitung in verschiedenen festen Stoffen ist seit Jahrzehnten gestellt und behandelt worden. Trotzdem ist es eigentlich erst im letzten Jahrzehnt gelungen, in einer Reihe von Fällen eindeutige Antwort zu geben.

Da die geschmolzenen Salze elektrolytisch leiten und die festen Salze alle in der Nähe des Schmelzpunktes merkliches Leitvermögen erhalten, hat man schon lange auch in den erwärmten festen Salzen Ionenleitung angenommen. In anderen Stoffen hat man aus dem Fehlen von Polarisationsspannungen und Elektrolysenprodukten, aus Leitfähigkeitsabnahme beim Schmelzen, aus hohen Leitfähigkeitswerten im festen Zustand auch bei gewöhnlicher Temperatur auf Elektronenleitung geschlossen. Alle solchen Schlüsse und Feststellungen haben jedoch nur bedingte Beweiskraft. Einzig und allein der Nachweis genauer Gültigkeit des Faradayschen Überführungsgesetzes beweist *reine Ionen*leitung, während andererseits Abweichungen oder gar das Fehlen von Elektrolysenprodukten nur *dann* teilweise oder reine Elektronenleitung verbürgen, wenn irgendwelche Störungen der Elektrolyse mit Sicherheit ausgeschlossen sind. Wie außerordentlich schwer unter Umständen solche Störungsfreiheit zu erzielen ist, wird aus dem folgenden hervorgehen. Es mag dahingestellt bleiben, ob ein Halleffekt in völlig homogenem Material ein sicherer Beweis für Elektronenleitung ist. Bedenklich ist, daß eine theoretische Erklärung dieser Erscheinung wegen ihres wechselnden Vorzeichens noch aussteht.

§ 3. Zum ersten Male[1]) ist die wenigstens angenäherte Gültigkeit des Faradayschen Überführungsgesetzes an einem einheitlichen festen Salz von HABER und TOLLUTZKO (*40*) im Fall des $BaCl_2$ gezeigt worden. Die Elektrolyse erfolgte zwischen Nickeltiegel als Anode und Graphitkathode bei 600°. Dabei entstand in sekundärer Reaktion BaCl an der Kathode.

Die nächsten festen Stoffe, an denen reine Ionenleitung nachgewiesen werden konnte, waren reguläres Jodsilber (BRUNI und SCARPA *5*, TUBANDT und LORENZ *64*) und die Silbersalze des Chlor und Brom (TUBANDT und LORENZ *64*). In diesen Fällen wurde der Gewichtsverlust einer Silberanode bestimmt und in Übereinstimmung mit dem Stromäquivalent gefunden. Der Befund an α-AgJ ist deshalb so wichtig, weil das hohe Leitvermögen des festen Jodsilbers ($\sigma_{145^\circ} = 1{,}31$, $\sigma_{252^\circ} = 2{,}64$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ gegenüber einer NaCl-Schmelze bei 850°, $\sigma = 3{,}5$ und bestleitender Schwefelsäure $\sigma_{18^\circ} = 0{,}74$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$) und vor allem die *Abnahme* des Leitvermögens beim Übergang in den geschmolzenen Zustand, das Vorliegen metallischer Leitung wahrscheinlich machte.

§ 4. Die Verwendung einer solchen, mit dem Anion des Elektrolyten eine leitende Verbindung eingehenden Anode behebt eine bei derartigen Versuchen auftretende Schwierigkeit. Es kann sonst entweder durch Bildung einer isolierenden Schicht der Strom unterbrochen werden, wie es bei Glaselektrolyse mit Quecksilberanode der Fall ist, oder es kann das Anion etwa gasförmig entweichen und dadurch unabhängig von der eigentlichen Elektrolyse eine irreführende Gewichtsänderung hervorgerufen werden.

Viel ernsthafter ist eine andere Fehlerquelle, die sich schon bei den genannten Versuchen sehr störend bemerkbar machte und eine Ausdehnung der Untersuchungen auf andere Stoffe sogar vereitelte. Die kathodische Metallabscheidung erfolgt nämlich in festen Elektrolyten fast durchweg nicht in gleichmäßiger Schicht, sondern in Form von zarten Dendriten oder Fäden, die rasch rückwärts zur Anode hin wachsen und bald eine metallische Verbindung zwischen den Elektroden herstellen.

Ähnliche Formen der Metallabscheidung sind auch in flüssigen Elektrolyten bekannt (Bleibaum in Bleiazetatlösung); was jedoch dort Ausnahme, ist hier im festen Körper die Regel. Der metallische Kurzschluß zwischen den Elektroden, in dem des viel höheren Leitvermögens wegen die Elektrizitätsleitung sodann ausschließlich vor sich geht,

[1]) Wir können von der Elektrolyse des Glases (WARBURG 1884) absehen, da es sich um eine unterkühlte Flüssigkeit, also letzten Endes einen Schmelzelektrolyten handelt. Auch die Elektrolyse des Quarzes (WARBURG u. TEGETMEIER 1888) gehört nicht hierher, da die Leitung offenbar in beigemengtem Natriumsilikat erfolgt.

kann schon erfolgen, wenn die abgeschiedene Metallmenge noch kaum wägbare Beträge erreicht hat; auch bilden sich diese Fäden und Metallbrücken ebensogut weit oberhalb des Schmelzpunktes des betreffenden Metalles. Die Ausbildung der Fäden läßt sich mit dem Auge verfolgen, aber auch am dauernden Steigen der Stromstärke bei konstant gehaltener Spannung erkennen, einer bei Gleichstrommessungen an festen Elektrolyten sehr bekannten Erscheinung.

Diese Vorgänge lassen sich einem größeren Kreise sehr gut in Projektion vorführen, wenn man einen durchsichtigen Steinsalzkristall bei 600—700° mittels einer Gleichspannung von 200—400 Volt elektrolysiert. Man sieht dann das rasche Wachsen der violett erscheinenden Natriumfäden von der Kathode her, die Steigerung der Stromstärke, und den Abbau bei Umkehr der Stromrichtung. Beim Erkalten zerfallen die Fäden in zahllose mikroskopische und ultramikroskopische Natriumkriställchen, die den Kristall rötlich, gelblich oder bläulich färben.

Das Wachsen der Fäden erfolgt um so rascher, je höher die Feldstärke, und kann innerhalb von Sekunden, ja noch schneller beendet sein, so daß fast unmittelbar nach Stromschluß aus einem elektrolytischen ein metallischer Leiter entstanden ist. Im Augenblick, in dem ein Faden die Anode erreicht, wächst die Stromstärke in ihm und bedingt durch Joulewärme unter Umständen ein „Durchbrennen" des Fadens. Die Verbindung stellt sich natürlich immer wieder her, doch machen sich diese Vorgänge, solange die Anzahl der Fäden gering ist, durch stoßweise Stromschwankungen bemerkbar. Erst mit zunehmender Zahl und Dicke der Fäden wird die Stromstärke konstanter, die Galvanometereinstellung ruhiger. Auch diese Erscheinung ist oft beobachtet. Es hängt ganz vom Material ab, ob sich die einmal gebildeten Fäden dauernd halten, oder ob zumal bei höherer Temperatur nach Abschaltung der Spannung ein mehr oder minder völliger Zerfall eintritt. Je nachdem *bleibt* eine dauernde Widerstandsminderung oder sie wird großenteils wieder *rückgängig*. Die Abhängigkeit der Fadenausbildung von der Feldstärke verursacht scheinbare Abweichungen vom Ohmschen Gesetz; der Strom wächst stärker als die Spannung.

Wie es kommt, daß die Fadenbildung in *einem* Stoff ausgeprägter ist als im anderen, bleibt noch aufzuklären. Sie ist stark von der zufälligen Struktur abhängig, z. B. verschieden für erstarrte Schmelzen, gepreßte Pulver, einheitliche Kristalle usw. Keineswegs ist nur der spezifische Widerstand maßgebend, etwa in dem Sinne, daß bei einer zufälligen Verkürzung der Strombahn wegen der dort gesteigerten Feldstärke der Strom ausschließlich dorthin konzentriert würde.

Solange die Metallfäden sichtbar sind, wird sich ein aufmerksamer Beobachter nicht so leicht täuschen lassen und diese Fehlerquelle mindestens *erkennen*. Schlimmer liegt es bei undurchsichtigen und womög-

lich unlöslichen Stoffen. Hier wird man nur mittelbar auf Fadenbildung schließen können. Es ist das große Verdienst von TUBANDT, mit Nachdruck auf diese, keineswegs neu gefundenen Erscheinungen hingewiesen zu haben.

Ein naheliegendes, aber nur in Einzelfällen zum Ziel führendes Verfahren zur Vermeidung dieser Fehlerquelle besteht darin, daß man den Elektrodenabstand so groß und die Strommenge so klein wählt, daß die von der Kathode aus wachsenden Fäden bis zur Beendigung des Versuches die Anode noch nicht erreicht haben. In manchen Fällen sind jedoch große Abstände wegen der zu geringen Leitfähigkeit des Stoffes nicht anwendbar, in anderen Fällen sind die abgeschiedenen Metallmengen bei Schließung der Metallbrücken selbst bei mehreren Zentimetern Elektrodenabstand noch zu geringfügig für zuverlässige Wägungen.

§ 5. TUBANDT (*65*) überwand die Schwierigkeit in besonders einfacher und hübscher Weise und konnte so auch noch eine Reihe anderer wichtiger Tatsachen feststellen. Besonders bemerkenswert erscheint, daß seine Erfolge ohne Benutzung neuartiger Hilfsmittel gewonnen wurden. Bei seiner gemeinsamen Untersuchung der Silberhalogenide mit LORENZ hatte er gefunden, daß bei der Elektrolyse regulären Jodsilbers die kathodische Silberabscheidung abweichend von der Norm in zusammenhängender Schicht erfolgt und das Silber nur allmählich in derben Kristallen zur Anode hin wächst. Die Gefahr von Metallbrücken entsteht hier erst nach Abscheidung sehr beträchtlicher Silbermengen. TUBANDT schaltet nun reguläres Jodsilber zwischen seine zu untersuchenden Stoffe und die metallische Kathode und erreicht dadurch, daß die an der kathodischen Seite des untersuchten Stoffes ankommenden Metallionen sich dort nicht entladen können, sondern an der Grenze des Jodsilbers als *Ionen* unter Jodidbildung festgelegt werden, während die Silberionen des Jodsilbers weiter wandern und, an der Metallkathode entladen, in zusammenhängender Schicht ohne Fadenbildung abgeschieden werden. Falls ein unmittelbarer Übergang aus dem zu untersuchenden Stoff in AgJ untunlich ist, wird ein weiterer geeigneter Elektrolyt eingeschoben. Beispiele werden wir unten finden. Das Wesentliche ist, daß Metallbrückenbildung nur von einer Metallelektrode ihren Ausgang nehmen kann, verlegt man die Ionenentladung in reguläres Jodsilber, so ist damit die Gefahr gebannt.

Bedauerlich ist nur die Beschränkung der Anwendbarkeit auf den Existenzbereich des regulären Jodsilbers zwischen 552° und 114,6° (Schmelz- und Umwandlungspunkte des regulären α-AgJ). Bei Abkühlung unter 144,6° wandelt sich α-AgJ in das hexagonale β-AgJ um; dies zeigt eine besonders große Neigung zur Fadenbildung. Ein anderer fester Elektrolyt mit den günstigen Eigenschaften des α-AgJ ist noch nicht gefunden worden. Am α-AgJ selbst, ferner in der Kom-

bination Silberanode — AgCl bzw. AgBr — α-AgJ-Platinkathode, für AgCl und AgBr, wurde zunächst die Gültigkeit des Faradayschen Überführungsgesetzes auch durch Wägung des kathodisch ausgeschiedenen Silbers mit der selbst in Lösungen kaum erreichbaren Genauigkeit von weniger als 1‰ bestätigt. Weiterhin wurde in gleicher Weise *reine* Ionenleitung streng bewiesen für β-AgJ[1]), $AgNO_3$, PbF_2, $PbCl_2$ $PbBr_2$, PbJ_2 (*65*, *66*).

Meist wurden Zylinder von etwa 1 cm Durchmesser und Höhe aus den betreffenden reinen Salzen gepreßt und mit polierten Endflächen gegeneinander bzw. gegen die Elektroden gedrückt. Es wurde beispielsweise durch die Kombination: Silberanode — PbJ_2 — α-AgJ-Platinkathode bei 240° etwa 2 Tage lang ein Strom von etwa 0,3—40 Milliampere geschickt. In einem eingeschalteten Coulombmeter kamen 1,5392 g Silber zur Abscheidung; die Silberanode hatte 1,5417 g an Gewicht verloren und an der Platinkathode waren aus dem α-AgJ 1,5383 g Silber abgeschieden.

Nach neuen Versuchen Seelens (*59*) läßt sich innerhalb weniger Prozent das Faradaysche Überführungsgesetz auch am Steinsalz bei 400° bestätigen. Ferner konnte Peters (*49a*) zeigen, daß festes LiH reiner Ionenleiter ist; in diesem Fall wird bemerkenswerterweise der Wasserstoff an der Anode abgeschieden.

Es braucht nicht näher ausgeführt zu werden, daß, so einfach der Tubandtsche Kunstgriff ist, seine Anwendung doch erhebliche Schwierigkeiten machen kann. Es ist sehr auf das Auftreten niedrig schmelzender Mischverbindungen an den Stoffgrenzen zu achten oder auf rein chemische Umsetzungen. Ferner betont Tubandt nachdrücklich die Notwendigkeit völliger Reinheit des Materials.

§ 6. Neben den angeführten reinen Salzen, bei denen reine Ionenleitung einwandfrei nachgewiesen ist, gibt es eine Reihe anderer, bei denen zum mindesten das Vorhandensein von Ionenleitung festgestellt und ausschließliche elektrolytische Leitung wahrscheinlich ist. Hier sind als Beispiel zu nennen $CaCO_3$, $NaNO_3$, KCl, vermutlich auch SiO_2.

Man wird daher jetzt ohne allzu große Gefahr verallgemeinern dürfen und den kristallisierten Metallhaloiden, -carbonaten, -nitraten, kurz den Metallsalzen und salzähnlichen Verbindungen elektrolytische Leitung zusprechen. Eine Ausnahme von der Regel bildet vorläufig noch das Kupferjodür (CuJ); auch Tubandt (*65*) ist es bisher nicht gelungen, die aus optischen und chemischen Analogiegründen wahrscheinliche Ionenleitung dieses merkwürdigen Stoffes nachzuweisen.

[1]) Es besteht die Möglichkeit, daß das untersuchte aus regulärem Jodsilber durch Abkühlung entstandene β-AgJ noch merkliche Mengen α-AgJ enthält, wie neue Untersuchungen mit Röntgenstrahlen gezeigt haben. Daß die reine Ionenleitung nur dadurch vorgetäuscht ist, ist nicht wahrscheinlich, doch wäre Nachprüfung beruhigend.

Die Schwierigkeit beruht in der Reindarstellung; die praktisch unvermeidlichen und schon bei Belichtung sich bildenden Spuren freien Jods scheinen den Charakter der Leitung völlig zu verändern.

§ 7. Wesentlich unsicherer als bei den Salzen sind unsere Kenntnisse über die Natur der Leitung in Oxyden, Sulfiden und ähnlichen Verbindungen. Es ist außerordentlich fesselnd und lehrreich, das Hin und Her der Meinungen in dieser Frage durch eine stattliche Reihe von Jahrzehnten zu verfolgen. Seit FARADAY und HITTORF besonders umstritten sind Schwefelsilber (Ag_2S) und Kupfersulfür (Cu_2S). Eine Reihe von Forschern schloß aus allerlei Beobachtungen auf Ionenleitung, eine ganze Reihe anderer nahm mit gleicher Bestimmtheit Elektronenleitung dieser ziemlich gut leitenden und metallisch schwarzen Verbindungen an. Letztere stützten sich besonders auf das Fehlen von Elektrolysenprodukten und Polarisationskräften auch nach stundenlangem Durchgang kräftiger Ströme. Auch in diesem Fall verdanken wir TUBANDT und seinen Mitarbeitern die endgültige Aufklärung (*67*). Wegen der Wichtigkeit dieser Untersuchungen werden wir ausführlicher auf sie eingehen.

§ 8. Die Fehlerquellen in den früheren Untersuchungen waren wieder Verunreinigungen (es wurde mit *mineralischem* Silber- und Kupferglanz gearbeitet, die weit davon entfernt sind, reines Ag_2S bzw. Cu_2S zu sein) und Bildung von Metallbrücken. Diese Brücken bilden sich hier ähnlich wie im β-AgJ mit fabelhafter Schnelligkeit aus, zumal bei höheren Spannungen und stärkeren Strömen. Bei kleinen Spannungen verraten sie sich durch dauernde Widerstandsabnahme und dann stoßweise Stromschwankungen. Ihr unmittelbarer Nachweis ist schwierig, weil das Material undurchsichtig schwarz ist und die Fadenmasse kaum nach Milligramm rechnet. Werden jedoch zwei identische Ag_2S-Zylinder in gleicher Weise auf etwa 200° erwärmt und langsam wieder abgekühlt, während durch den einen dauernd ein Strom fließt, so zeigt sich der Widerstand des stromdurchflossenen um Größenordnungen verringert und es fehlt die starke Widerstandszunahme bei der Abkühlung; ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Leitung in ihm nunmehr durch Metallfäden übernommen ist. Ohne AgJ-Kombination beobachtet man nur einen kaum merklichen Angriff auf eine Silberanode; ihr Gewichtsverlust ist jedoch ein verhältnismäßig um so größerer Bruchteil des Stromäquivalents, je kleinere Strommengen geflossen sind.

Ag_2S besteht aus zwei Kristallformen: erstens: regulär als α-Ag_2S oberhalb 179°; zweitens: rhombisch als β-Ag_2S unterhalb 179°. Die beiden Modifikationen verhalten sich verschieden.

Zur Untersuchung werden aus reinem Ag_2S und AgJ gepreßte Zylinder von etwa 1 cm Länge und Durchmesser zwischen Ag-Anode und Pt-Kathode auf eine Temperatur oberhalb 179° gebracht. Beim Stromdurchgang bleibt jetzt der Widerstand völlig konstant. Nach Beendigung

des Versuchs zeigt sich die Silberanode gleichmäßig ausgehöhlt, aber silberweiß[1]); die beiden Zylinder lassen sich leicht voneinander trennen und sind äußerlich unverändert; insbesondere hat der α-Ag_2S-Zylinder sein Gewicht nicht verändert. Der Gewichtsverlust der Silberanode ist genau gleich der Gewichtszunahme von Platinkathode + α-AgJ-Zylinder und stimmt mit dem Silberäquivalent der im ganzen durchgeflossenen Elektrizitätsmenge vorzüglich überein. Somit war auch mit einer Genauigkeit von $^1/_3\,^0/_{00}$ das α-Ag_2S als reiner Ionenleiter erwiesen.

§ 9. Viel merkwürdiger sind die Verhältnisse beim β-Ag_2S. Es leitet am Umwandlungspunkt viel schlechter als das α-Ag_2S und mit sinkender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit stark ab. Ohne AgJ-Kombination verhält es sich genau wie α-Ag_2S.

In kathodischer Kombination mit α-AgJ, also zwischen 145° und 179°, treten dagegen auffallende Abweichungen ein. Man beobachtet Schwefeldampfbildung, ein festes Zusammenwachsen von Sulfid- und Jodidzylinder, außerdem aber deutlichen und dauernden Angriff auf die Silberanode und keine wesentliche Widerstandsänderung. Die Aufklärung dieses Verhaltens brachte die Kombination:

$$\underset{\text{I}}{\text{Silberanode}-\alpha\text{-AgJ}-\beta\text{-}Ag_2S}-\underset{\text{II}}{\alpha\text{-AgJ}}-\text{Platinkathode.}$$

Hier zeigte sich an der Grenze α-AgJ$-\beta$-Ag_2S eine Ausscheidung metallischen Silbers in der vom α-AgJ her geläufigen zusammenhängenden Form, ein bündiger Beweis dafür, daß Silberionen im Kontakt mit β-Ag_2S entladen werden, dieses also metallisch leiten muß. Andererseits ist die hier gefundene Silbermenge nur etwa $^1/_5$ des Silberverlustes der Anode bzw. der Silberabscheidung an der Kathode. Es müssen also $^4/_5$ der an der Grenze von β-Ag_2S angelangten Silberionen als Ionen weitergegangen sein, d. h. β-Ag_2S muß *gleichzeitig* auch Ionenleiter sein. Entsprechend dieser Doppelrolle hat sich an der Grenze β-Ag_2S—α-AgJ der Jodsilberzylinder in den Sulfidzylinder hineingefressen, indem das an sich an der metallischen Komponente des Ag_2S frei werdende Jod den Schwefel des Sulfids unter Jodidbildung verdrängt. Der beobachtete Schwefeldampf ist somit gar kein *un*mittelbares Produkt der Elektrolyse. (Die Möglichkeit der rein chemischen Reaktion $Ag_2S + Jod = AgJ + Schwefel$ hat Tubandt durch besondere Versuche erwiesen.)

Mit diesen Versuchen ist zum erstenmal die Existenz eines gemischten Leiters erwiesen worden[2]). Die wichtige Frage, wie sich das Verhältnis

[1]) Gerade in der Nichtbildung einer schwarzen Schwefelsilberschicht an der Kathode hatte man früher einen Beweis gegen Ionenleitung erblickt und übersehen, daß die Silberanode einfach in „Lösung" geht.

[2]) Da das α-Ag_2S in der Natur als Acanthit auch bei tiefen Temperaturen vorkommt, ist es auch bei diesen Versuchen wie beim AgJ noch

von Elektronen- zu Ionenleitung mit der Temperatur ändert, ließ sich leider nur in dem kleinen Bereich von 179—145° untersuchen. In diesem Bereich ergab sich keine merkliche Verschiebung; jedenfalls nimmt der Anteil der Elektronenleitung mit sinkender Temperatur nicht zu! Eine anscheinend geringe Bevorzugung der Elektronenleitung bei wachsender Stromdichte und damit Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bedürfen wohl noch weiterer Bestätigung und Aufklärung.

§ 10. Geht man bei der Untersuchung von einem Ag_2S aus, das Ag im Überschuß enthält, wie es bei der Darstellung gewöhnlich erhalten wird und bei mineralischem Silberglanz die Regel bildet, so ist auch in der Jodsilberkombination von elektrolytischer Leitung zunächst nichts zu bemerken. Jetzt wirken die eingesprengten Ag-Kriställchen als Zwischenelektrode; sie verbinden sich durch feinste Silberfäden metallisch mit der Anode und werden auf ihrer der Kathode zugewandten Seite elektrolytisch abgebaut. Ihr Abbau läßt sich nur durch die dem Stromäquivalent genau entsprechende Gewichtszunahme des äußerlich unverändert bleibenden Ag_2S-Zylinders verfolgen. Erst nach völliger Beseitigung des Silberüberschusses beginnt der elektrolytische Angriff auf die Silberanode (*66*)[1]).

§ 11. Noch schwieriger als beim Ag_2S war die Entscheidung der Leitungsnatur bei Cu_2S, da hier einige neue Verwicklungen entstehen:

Erstens wird Schwefel wesentlich leichter von Cu_2S unter CuS-Bildung aufgenommen als von irgend einem anderen Metall, und dieses CuS leitet metallisch und wächst, genau wie ein kathodisch abgeschiedenes Metall zur Anode, nun seinerseits in feinsten Fäden von der Anode zur Kathode und stellt so einen metallischen Kurzschluß her. Andererseits ist auch die kathodische Kombination Cu_2S—AgJ nicht angängig, da sich CuJ bildet mit seiner anscheinend metallischen Leitung. TUBANDT half sich mit folgenden Kombinationen:

Silberanode—α-Ag_2S—α-Cu_2S—α-Ag_2S—α-AgJ—Platinkathode.

Der *anodische* Schwefelsilberzylinder ließ sich erübrigen bei sehr langen Cu_2S-Zylindern (5 cm) und sehr geringen Strommengen.

Das eindeutige Ergebnis dieser Versuche war, daß auch das α-Cu_2S *reiner* Ionenleiter ist. Eine Untersuchung des unterhalb 91° sich bildenden rhombischen β-Cu_2S hat sich bisher leider nicht durchführen lassen. Wegen der Analogie zum β-Ag_2S wäre sie besonders wichtig.

---

nicht völlig ausgeschlossen, daß das untersuchte β-Ag_2S Beimengungen von α-Ag_2S enthalten hat. Dies ist jedoch um so unwahrscheinlicher, als bei den Versuchen TUBANDTS anscheinend die Umwandlungstemperatur auch nicht vorübergehend erreicht worden ist.

[1]) Es ist merkwürdig, daß sich kolloidales Silber in den Silberhalogeniden nicht herauselektrolysieren läßt, während das bei dem anscheinend ebenso dispersen Natrium in Steinsalz ohne weiteres gelingt.

§ 12. Wir haben diese Verhältnisse so eingehend geschildert, weil sehr wahrscheinlich ähnliches auch noch für viele andere Stoffe zutrifft, die zurzeit noch als reine Elektronenleiter angesehen werden. Nur bei genauer Beachtung und Ausschließung der angeführten Fehlerquellen etwa nach dem TUBANDTschen Verfahren können hier zuverlässige Ergebnisse erwartet werden (vgl. auch § 26). Wir sind jedenfalls geneigt, noch eine Reihe von Metallsulfiden, besonders allerdings auch die isolierenden, durchsichtigen, beispielsweise der Erdalkalien, des Zn, Cd, Hg usw. als Ionenleiter anzusehen; man beobachtet an ihnen „Widerstandsabnahme" bei steigender Spannung und irreversible Widerstandsabnahmen, die sich am zwanglosesten aus der Bildung unsichtbarer Metallfäden erklären lassen. Noch unvollkommener sind unsere Kenntnisse von der Leitungsnatur in Oxyden, Nitriden, Karbiden, Siliziden usw. und den Elementen Kohlenstoff (als Diamant), Schwefel, Phosphor, Selen usw. (auch hier vgl. § 26). Schließlich ist *eine* Frage noch völlig ungeklärt, nämlich die, ob es kontinuierliche Übergänge von Elektronen- zu Ionenleitung und umgekehrt bei Temperaturänderung gibt. Hier können auch die nur in begrenztem Temperaturbereich ausgeführten TUBANDTschen Arbeiten nichts aussagen. Einen Anhalt für solche Übergänge könnte man z. B. in dem strahlend hellen Aufglühen des bei tiefen Temperaturen offenbar elektrolytisch leitenden und erst im kurzwelligen Ultraviolett Licht absorbierenden SiO_2 beim Erweichen erblicken.

§ 13. Wir wenden uns nun zu den *Einzelheiten* des Mechanismus der selbständigen Ionenleitung in kristallisierten Stoffen und betrachten an erster Stelle die Überführungszahlen. Bekanntlich nehmen wir bei Elektronenleitung ausschließlich Wanderung negativer Elektrizität an, während bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten positive und negative Ionen ziemlich gleichmäßig an der Stromleitung Anteil haben. Der Bruchteil des Stromes, der von einer Ionensorte geführt wird, heißt Überführungszahl des betreffenden Ions. In Flüssigkeiten schwanken die Werte der Überführungszahl zwischen etwa 0,2 und 0,8. Nun hatten WARBURG und TEGETMEIER schon in den achtziger Jahren gezeigt, daß bei der Elektrolyse von Glas und den Natriumsilikatbeimengungen von Quarz ausschließlich das Na-Ion wandert, und HABER und TOLLUCZKO hatten ebenfalls beim $BaCl_2$ alleinige Wanderung des Kations erschlossen. Ferner war an Zeolithen und künstlichen wasserhaltigen Alkali-Aluminiumsilikaten (Permutiten) die weitgehende Austauschbarkeit der Alkalikationen unter sich und mit anderen auch mehrwertigen Metallkationen bekannt. Es war daher wichtig, festzustellen, ob wirklich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit derart besteht, daß im festen Körper die Anionen ein starres Gerüst bilden, innerhalb dessen die Kationen mehr oder weniger frei verschieblich sind. Diese Ansicht ist in der Tat mehrfach vertreten worden. TUBANDT konnte diese Meinung wiederum durch

sehr schöne Messungen teilweise mit Hilfe seines Kunstgriffes widerlegen (*63*). Wir wählen als Beispiele AgBr und $PbCl_2$.

§ 14. Drei aus AgBr gepreßte Zylinder wurden mit polierten Endflächen gegeneinander bzw. gegen eine Silberanode und einen α-AgJ-Zylinder mit Platinkathode gedrückt. Alle Teile wurden vor und nach der Elektrolyse genau gewogen. Das Ergebnis war beispielsweise in einem Versuch folgendes:

Im Coulombmeter abgeschiedenes *Ag*	0,1211 g
Kathodisch aus dem α-*AgJ* abgeschiedenes *Ag* . . .	0,1211 „
Gewicht des Bromidzylinders an der Kathodenseite	
vor Elektrolyse .	3,1787 „
nach „ .	3,1786 „
„ „ „ in der Mitte vor „ . . .	2,0123 „
„ „ „ nach „ . . .	2,0123 „
„ „ „ an d. Anodenseite vor „ . . .	3,0994 „
„ „ „ nach „ . . .	3,0995 „
Gewichtsverlust der Anode	0,1212 „

Die völlige Konstanz der Gewichte der drei Bromidzylinder beweist, daß eine genau dem Stromäquivalent entsprechende Silbermenge aus der Anode entnommen und durch die drei Bromidzylinder an die Kathode transportiert ist. Eine gleichzeitige Wanderung von Bromionen in umgekehrter Richtung kann nicht in merklichem Betrag erfolgt sein, da sonst der anodische Bromidzylinder schwerer, der kathodische leichter hätte werden müssen.

Daß es in dieser Weise möglich ist, die Gewichtskonstanz der drei Teile so genau festzustellen, liegt an der höchst merkwürdigen glücklichen Tatsache, daß trotz Durchtritts von 0,12 g Ag (in anderen Versuchen noch viel mehr) keine Verkittung der polierten Flächen eintritt, sie sich vielmehr nach der Elektrolyse wieder glatt voneinander lösen lassen. Dies tritt regelmäßig ein, solange keine Schmelzung oder chemische Reaktion vorliegt, keine Metallfäden durch die Grenze gewachsen sind und völlig reine Stoffe verwendet werden.

Genau wie beim AgBr ergab sich auch bei AgJ, AgCl, α-Ag_2S und α-Cu_2S die Überführungszahl des Kation zu 1,00. Auf reine Kationenwanderung schließt ferner JOFFÉ (*46*) beim einheitlichen Kalkspat und Natronsalpeter, schließlich findet sie auch v. SEELEN (*59*) an hintereinander geschalteten einheitlichen Steinsalzkristallen. Er elektrolysiert drei Steinsalzplatten zwischen Silberblechen bei 400° (unterhalb des Schmelzpunktes des Eutektikums AgCl—NaCl) bei 440 Volt 5 Tage lang und findet, daß allein Na wandert, an der Kathode sich zunächst zu NaOH und dann Na_2CO_3 umwandelt, so daß das Gesamtgewicht um das Stromäquivalent von $\frac{CO_3}{2}$ gestiegen ist. Anodenkristall mit Anode haben um das Na-Stromäquivalent verloren, es hat sich AgCl

gebildet, Mittelkristall ist unverändert, Kathodenkristall mit Kathode ist um das Stromäquivalent von $Na + \frac{CO_3}{2}$ schwerer geworden.

§ 15. Soweit ist also überall Unbeweglichkeit der Anionen, einerlei ob Halogen, Schwefel, Karbonat- oder Nitratgruppe gefunden worden. Als Beispiel für das Gegenteil bringen wir die TUBANDTschen Messungen an $PbCl_2$. Wir greifen zwei Versuche heraus. Bei a) wurde die Kombination gewählt:

Silberanode — $\overset{\text{I}}{PbCl_2}$ — $\overset{\text{II}}{PbCl_2}$ — $\overset{\text{III}}{PbCl_2}$ — AgCl — α-Ag_2S — α-AgJ-Platinkathode.

(Einschub von AgCl und Ag_2S ist nötig, um die Bildung eines leicht schmelzenden, zersetzlichen Salzgemisches an der Grenze $\overset{\text{III}}{PbCl_2}$-AgJ zu verhindern, andererseits zwingt ein unmittelbarer Kontakt AgCl-AgJ zur Verwendung von Temperaturen unterhalb 215° (eutektischer Schmelzpunkt), bei denen die Leitfähigkeit des $PbCl_2$ noch zu gering ist.) Bei b) wurde auf jede Kombination verzichtet; es gelang bei Verwendung von längeren Zylindern, die aus geschmolzenem $PbCl_2$ gepreßt waren und rechtzeitigem Abbrechen des Versuches auch hier einwandfreie Ergebnisse zu gewinnen.

	a)	b)
Temperatur	250°	280°
Stromstärke in Milliamp.	5	5
Im Coulombmeter abgeschiedenes Silber	0,2117 g	0,1192 g
An der Kathode abgeschiedenes Silber	0,2116 „	—
Gewicht des AgCl Zwischenzylinders vorher	1,5953 „	—
„ „ „ „ nachher	1,3144 „	—
Gewicht des kathod. $PbCl_2$ Zylinders vorher	2,9473 „	6,8914 „
„ „ „ „ „ nachher	2,9476 „	6,8523 „
Gewicht des mittleren $PbCl_2$ Zylinders vorher	2,5136 „	2,0773 „
„ „ „ „ „ nachher	2,5133 „	2,0776 „
Gewicht des anod. $PbCl_2$ Zylinders vorher	4,2179 „	3,5534 „
„ „ „ „ „ nachher	4,4994 „	3,7118 „
Gewichtsabnahme der Anode	0,2119 „	0,1194 „

Es ist also diesmal aus dem $PbCl_2$ kein Metall kathodisch abgeschieden worden, sondern wie die Gewichtsabnahme des kathodischen $PbCl_2$-Zylinders in b) bzw. des AgCl-Zylinders in a) zeigt, offenbar Chlor zur Anode abgewandert. Berechnen wir aus der im Coulombmeter abgeschiedenen Silbermenge das zugehörige Chloräquivalent, so ergeben sich folgende Zahlen:

Stromäquivalent Chlor	0,0696 g	0,0391 g
Von der Anode abgegebenes Silber	0,2117 „	0,1192 „
an der Anode demnach gebildetes AgCl berechnet	0,2813 g	0,1583 g

Gewichtszunahme des anodischen $PbCl_2$ Zylinders gemessen	0,2815 g	0,1584 g
Gewichtsabnahme des AgCl Zylinders	0,2809 „	—
Aus dem AgCl Zylinder zur Kathode gewandertes Ag .	0,2116 „ [1])	—
Aus kathod. $PbCl_2$ abgewandertes bzw. aus AgCl übergetretenes Cl	0,0693 „ [2])	0,0391 „

Wir können aus diesen Zahlen eindeutig entnehmen, daß im $PbCl_2$ ausschließlich die Anionen wandern und diesmal die Überführungszahl der Kationen 0,00 ist. Das gleiche Ergebnis ist an PbF_2 erhalten. TUBANDT veranschaulicht das Ergebnis seiner Versuche sehr hübsch folgendermaßen (*63*):

„Man kann aus mehreren festen Elektrolyten, etwa aus Chlorsilber und Chlorblei Ringe zusammenstellen, in denen durch die Kontaktflächen scharf getrennt, auf der einen Strecke nur der positive, auf der anderen nur der negative Strom fließt. An der einen Grenze fließen die beiden Elektrizitäten auseinander, an der anderen aufeinander zu, die Grenzen selbst sind in gewissem Sinn für beide Elektrizitätsarten unpassierbar. Chlorionen, die im $PbCl_2$ allein die Leitung des Stromes besorgen, werden beim Zusammentreffen mit denen im AgCl ihnen entgegenwandernden Silberionen in der Grenze festgelegt; an der anderen Grenzfläche, von der nach der einen Seite das Silber, nach der anderen das Chlor fortwandert, tritt das bis dahin festliegende Cl des AgCl zu dem durch Abwanderung des Cl frei gewordenen Pb über und erlangt so freie Beweglichkeit."

§ 16. Aus all diesen Versuchen wird man aber keineswegs den Schluß ziehen dürfen, daß nun die einseitige Ionenwanderung ein notwendiges Kennzeichen des festen Elektrolyten ist. Man wird vielmehr annehmen können, daß es sich nur um außerordentliche Unterschiede in der Beweglichkeit der beiden Ionenarten handelt. Diese mögen durch Größen- und Gestaltunterschiede bedingt sein. Daß auch beide Ionenarten in etwa gleichem Maße wandern können, schließt JOFFÉ (*46*) aus Beobachtungen am Quarz. In diesem Falle weiß man aber noch nicht, was für Ionen eigentlich vorhanden sind (Si^{++++} und O^{--}?). Leider ist unsere Kenntnis der Ionenradien noch sehr ergänzungsbedürftig, doch liegen die bisherigen Befunde in der Richtung, daß das kleinere Ion die Elektrizitätsleitung übernimmt. Wichtig wären in diesem Sinne Überführungsmessungen, etwa an AgF und PbJ_2; im ersten Fall könnte vielleicht das Anion, im zweiten das Kation abweichend von den übrigen Halogenverbindungen dieser Metalle wandern. Erwähnt sei immerhin, daß kürzlich LE BLANC die Vermutung geäußert hat, daß vielleicht durch geeignete Wahl der Elektroden und Wertigkeitsverhältnisse

[1]) Folgt aus der bekannten ausschließlichen Kationenwanderung in AgCl.

[2]) Berechnet als Differenz der beiden vorangehenden Werte.

eine einseitige *Kationen*-Wanderung in ebensolche *Anionen*-Wanderung und umgekehrt verwandelt werden könne; danach sollte die Überführungszahl keine Materialkonstante sein (*47a*).

§ 17. An nächster Stelle besprechen wir die besonderen Verhältnisse an isolierenden Kristallen mit Ionenleitung. Hierhin gehören an sich alle bisher behandelten Stoffe bei tiefen Temperaturen. Gewöhnlich beschäftigt man sich aber mit den schon bei Zimmertemperatur keine merkliche Leitfähigkeit mehr aufweisenden Stoffen, wie Steinsalz, Kalkspat, Quarz, Flußspat und ihren Verwandten. Bei höheren Temperaturen von einigen hundert Zentigrad erhalten auch diese Stoffe eine gute Leitfähigkeit und unterscheiden sich dann in ihrer Leitung nicht von den oben behandelten Silber- und Bleihalogensalzen. Bei tieferer Temperatur treten allerlei Besonderheiten auf. Die ältesten wichtigen Untersuchungen stammen von J. Curie (1889), in letzter Zeit haben Joffé (*46*) und seine Mitarbeiter im Anschluß an gemeinsame Untersuchungen mit Röntgen wichtige neue Ergebnisse und Aufklärungen alter Beobachtungen gebracht.

Die großen Schwierigkeiten liegen in Oberflächenleitung, Undefiniertheit und Uneinheitlichkeit des Versuchsmaterials. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Versuchen sind hier große einheitliche Kristalle nötig. So ist die Frage, ob ein „isolierender" Kristall überhaupt eine bestimmte, wenn auch sehr kleine Eigenleitfähigkeit besitzt und welchen Gesetzen sie folgt, bis in die letzte Zeit unentschieden geblieben.

§ 18. Legt man an eine „isolierende" Kristallplatte eine Spannung, so beobachtet man einen elektrometrisch meßbaren zeitlich abnehmenden „Strom"; schließt man dann die Plattenbelegungen ohne Spannungsquelle über einen Strommesser kurz, so beobachtet man wieder einen zeitlich abnehmenden „Strom" in umgekehrter Richtung. Zur Erklärung dieser altbekannten Erscheinung sind eine Fülle von Hypothesen aufgestellt worden. Erst Joffé, teilweise noch in Gemeinschaft mit Röntgen konnte überzeugend nachweisen, daß es sich um Bildung von Raumladungen erstaunlicher Größe, Stabilität und Anordnung handelt als Folge wirklicher Ionenleitung. Wir wollen das hier meist gebrauchte Wort „Polarisation" vermeiden, da es sich bei der elektrolytischen Polarisation und der hier durch Ladungsanhäufung bedingten Gegenspannung um grundverschiedene Vorgänge handelt.

Joffé behandelt zunächst an natürlichem Kalkspat und Quarz die Frage: Gibt es trotz der zeitlichen Stromabnahme eine bestimmte konstante Leitfähigkeit? Ist die Stromabnahme vielleicht nur durch eine Abnahme der wirksamen Spannung bedingt?

Schreibt man das Ohmsche Gesetz in der Gestalt $J = \frac{V_a - V_i}{W}$,

wo V_a die außen angelegte, V_i die durch die Raumladung bedingte allmählich sich ausbildende innere Gegenspannung, und J Strom und W

Widerstand ist, so gibt es zwei Möglichkeiten, die gesuchte Konstanz von W nachzuweisen, entweder durch unmittelbare Messung von V_i oder durch Bestimmung des Quotienten $\frac{\triangle V_a}{\triangle J} = W$, d. h. des Stromzuwachses bei kleinem Spannungszuwachs (eine Veränderung von V_i erfolgt nur allmählich). Die unmittelbare Messung von V_i erfolgt so, daß die Gegenspannung im Kristall nach Abschaltung der äußeren Spannung mit einem Elektrometer gemessen wird, das bereits so vorgeladen ist, daß kein merklicher Rückstrom die Raumladung ändert. Zeigt das vorgeladene Elektrometer keine Veränderung, so ist die ihm erteilte Spannung gerade gleich der inneren Gegenspannung des Kristalls.

Beide Meßverfahren ergaben in der Tat übereinstimmend einen für ein bestimmtes Kristallstück von der angelegten Spannung und ihrer Richtung unabhängigen, mit der Stromdauer jedoch langsam, zuletzt asymptotisch steigenden spezifischen Widerstand. Die verwendeten Feldstärken, beispielsweise am Kalkspat, gingen von 50—4000 Volt/cm. Die zeitliche Zunahme des Widerstandes war bei allen Spannungen nur etwa $^1/_4$ Minute lang nennenswert und betrug etwa 10%. Auch beim Entladestrom fand sich der gleiche Widerstand. Da weiterhin dieser Widerstand der Länge und dem reziproken Querschnitt an homogenen Kristallen proportional ist, sind alle Kriterien einer dem Ohmschen Gesetz folgenden Leitung erfüllt. Aufzuklären bleibt jedoch die bei allen Feldstärken in gleicher Weise vorhandene Abklingung. Man wird dabei an ein allmähliches Hinausspülen überzähliger Ionen denken können, wie es JAFFÉ für Flüssigkeiten gezeigt hat.

Bei Anwendung hoher äußerer Spannungen gelingt es, die innere Gegenspannung auf mehrere Tausend Volt zu treiben. Man macht nämlich die überraschende Erfahrung, daß bei *Verringerung* der angelegten Spannung eine Zeitlang ein Strom *entgegen* einigen 1000 Volt zu fließen vermag. Die erreichbare Gegenspannung ist um so höher, je besser der Kristall isoliert; allerdings braucht bei tieferen Temperaturen die Ausbildung der Raumladung um so größere Zeiten. Zur Demonstration der Vorgänge bei Kalkspat ist der Temperaturbereich von 100—200° am günstigsten. Als Sitz dieser Raumladung ergab sich beim Kalkspat eine ganz dünne Schicht an der Kathode. Die Raumladung hält sich wegen der geringen Leitfähigkeit im offenen Stromkreis stundenlang; Berühren mit den Fingern, Putzen der Fläche usw. beeinträchtigt sie nicht. Es genügt jedoch, eine Schicht von weniger als $^1/_{100}$ mm an der Kathode abzuschleifen, um das ganze Gegenfeld zu entfernen. Abschleifen an der Anode ändert nichts. JOFFÉ hat die zeitliche Ausbildung der Raumladung sehr eindrücklich durch Messungen des Potentialverlaufes mittels Sonden verfolgt (vgl. Abb. 1).

Die Deutung der Erscheinungen ist folgende: Die Stromleitung besteht in der Wanderung positiver Ca-Ionen zur Kathode, dort erfolgt

zunächst keine Entladung und kein Durchtritt durch die Oberfläche mit Metallabscheidung, sondern eine Anhäufung positiver Ladungen. Erst oberhalb einer gewissen Ladungsdichte beginnt der Durchgang und erst mit Erreichung von Feldstärken von Millionen Volt/cm hat die Raumladung einen oberen Grenzwert erreicht.

Wie wir später sehen werden, wird man sich vorzustellen haben, daß irgendwelche zufällig im Kristallgitter lockeren Ca-Ionen im elektrischen Feld abwandern, keineswegs aber diese Abwanderung an der Anode beginnen muß. Demnach könnten entweder überschüssige CO_3-Ionen an den Orten der abgewanderten Ca-Ionen zurückbleiben oder diese CO_3-Ionen ihrerseits zur Anode wandern und dort entladen werden oder die abgewanderten Ca-Ionen aus Richtung der Anode her ersetzt werden, wobei CO_3 an der Anode frei wird und wohl als CO_2 und O_2 *gas*förmig entweicht. Es soll natürlich in keinem Fall behauptet werden, daß ein individuelles gelockertes Ca-Ion nun als solches zur Kathode gelangte; vielmehr wird man einen dauernden Platzwechsel vielleicht für wahrscheinlicher halten (mindestens bei höheren Temperaturen). Die erstgenannte Möglichkeit — überschüssige CO_3-Ionen bleiben stehen — wird durch zwei Tatsachen widerlegt. Erstens zeigen die Potentialverteilungsmessungen keine Spur einer durch den ganzen Kristall verteilten negativen Raumladung, zweitens stellt der Entladestrom nicht etwa den Ausgangszustand wieder her, sondern er fließt so lange die Raumladung an der früheren Kathode abbauend und eine neue an der früheren Anode aufbauend, bis beide Ladungen sich das Gleichgewicht halten.

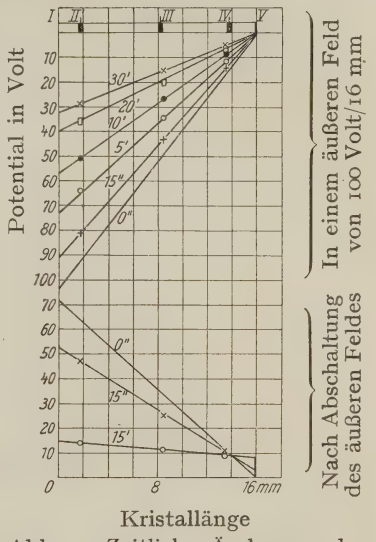


Abb. 1. Zeitliche Änderung der Potentialverteilung in einem Kalkspatkristall. Aus Annalen der Physik, Bd. 72, Arb. Joffé. II, III, IV sind Sonden. Temp. 157°.

§ 19. Merklich anders sind die Verhältnisse am Quarz. Hier findet sich statt einer einseitigen positiven Raumladung eine weit verteilte positive Raumladung in der kathodischen Kristallhälfte und eine ungefähr symmetrisch dazu verteilte negative in der anodischen Kristallhälfte (vgl. Abb. 2; nach Joffé). Die einfachste Erklärung ist die, daß im Quarz Ionen beiden Vorzeichens mit nahezu gleicher Geschwindigkeit wandern. Ob es wirklich Si^{++++} und O^{--}-Ionen sind, bleibt aufzuklären. Die stationäre Potentialverteilung hat große Ähnlichkeit mit der in dichten Gasen.

Ob es noch andere Ausbildungsformen der Raumladungen gibt, muß weitere Untersuchung lehren. Man könnte beispielsweise am isolierenden $PbCl_2$-Kristall eine flächenhafte negative Raumladung an der Anode mutmaßen, entsprechend der ausschließlichen Wanderung der Anionen. Schließlich deutet v. SEELEN (*59*) seine Messungen an Steinsalzkristallen in folgender Weise. Infolge von Inhomogenitäten ist die Leitfähigkeit schichtenweise verschieden. Das bedingt so lange eine schichtenweise verschiedene Stromdichte, bis durch Ladungsaufstauung und Ausbildung von Raumladungen vor den schlechter leitenden Schichten das anfänglich lineare Potentialgefälle soweit verzerrt ist, daß die Stromdichte in jedem Querschnitt konstant geworden ist. Die Elektrizitätsbewegung setzt sich also aus 2 Teilen zusammen: einem wahren Leitungsstrom, dessen Stärke anfangs durch

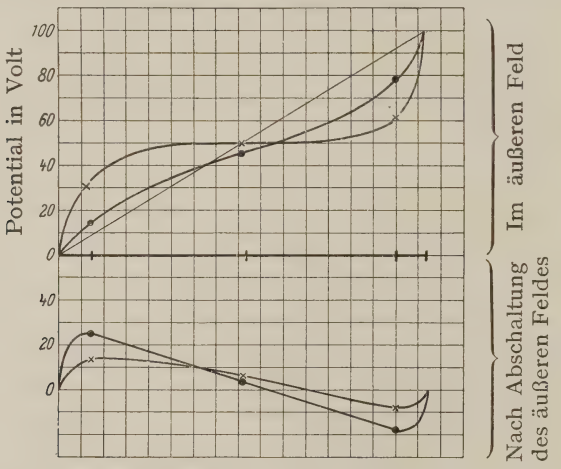


Abb. 2. Zeitliche Änderung der Potentialverteilung in einem Quarzkristall (3 Mittelsonden). Temp. 157°. Aus Annalen der Physik Bd. 72, Arb. JOFFÉ.

die ursprüngliche Feldstärke und den Widerstand der schlechtest leitenden Schicht bedingt ist, und ferner einer Art Verschiebungsstrom, der die Raumladungen schafft und mit deren Ausbildung verschwindet. Letzterer liefert auch nach Abschaltung des äußeren Feldes den Rückstrom. Nach völliger Ausbildung der Raumladungen ist der Leitungsstrom gegen seinen Anfangswert vergrößert, da dann die Feldstärke in der Schicht größten Widerstandes gewachsen ist.

§ 20. Nunmehr wollen wir den Einfluß und die Bedeutung der *Temperatur* für den Leitungsmechanismus fester Ionenleiter behandeln. Die Leitfähigkeit wird ganz allgemein abhängen müssen von der *Anzahl* und der *Beweglichkeit* der Elektrizitätsträger. Nun sind zwar in rein heteropolaren Kristallen alle Gitterpunkte mit Ionen besetzt, aber von diesen kommt nur ein je nachdem verschwindend kleiner Bruchteil

für die Leitung in Betracht. Solange ein Ion im Kristallgitter eingebaut ist, sind die es in seiner Gleichgewichtslage haltenden Kräfte groß gegenüber allen äußeren elektrischen Feldern; erst wenn das Ion durch Störungen irgendwelcher Art aus seiner Gleichgewichtslage herausgerissen ist, vermag es dem äußeren Feld zu folgen. Seine Beweglichkeit, einerlei ob es sich um ein bestimmtes Individuum oder um dauernden Platzwechsel handelt, wird nun auch wiederum vom Grade der sonstigen Störungen abhängen. Die Ionenlockerung und Förderung der Beweglichkeit wird in der Hauptsache durch die Wärmeschwingungen hervorgerufen.

Eine andere gelegentlich geäußerte Ansicht über die Ionenleitung in Kristallen widerspricht allen Beobachtungstatsachen und braucht nicht weiter besprochen zu werden. Nach ihr soll die Leitung in Verschiebung ganzer Ionenkolonnen bestehen.

Im Fall des Quarzes konnte JOFFÉ den Einfluß der Temperatur auf Trägerzahl und Trägerbeweglichkeit getrennt ermitteln. Vermutlich wegen des verwickelten Gitterbaues — die genaue Struktur des Quarzes ist immer noch unbekannt — halten sich im Quarz hervorgerufene Störungen sehr lang; man kann daher gewissermaßen die bei einer bestimmten Temperatur gelockerten und nicht mehr ins Gittergerüst gebundenen Ionen durch rasche Abkühlung einfrieren und so die Leitfähigkeit des Quarzes messen bei einer Trägerzahl, die einer hohen Temperatur entspricht und einer Beweglichkeit, die zu einer tiefen Temperatur gehört. Aus dem Vergleich der Leitfähigkeiten bei zwei Temperaturen t_1 und t_2 und ferner nach rascher Abkühlung von t_2 auf t_1 — im letzten Fall ergab sich ein zwischen den beiden anderen gelegener Leitfähigkeitswert — erschloß JOFFÉ, daß im Quarz bei Erwärmung von 0° auf 100° die Zahl der beweglichen Ionen verhundertfacht, ihre Beweglichkeit sogar verzweihundertfacht wird. Entsprechende Messungen an den viel einfacheren Gittern des $CaCO_3$ oder NaCl[1]) scheinen deshalb nicht durchführbar, weil sich dort bei Abkühlung in jedem Augenblick die Anzahl ungebundener Ionen der Temperatur entsprechend einstellt, ein „Einfrieren" einer höheren Auflockerung also anscheinend nicht gelingt.

Wegen der verwickelten Wechselwirkung zwischen der Anzahl beweglicher Ionen und ihrer Beweglichkeit kann nicht erwartet werden, daß die Leitfähigkeitszunahme mit der Temperatur durch eine einfache Formel wiedergegeben werden kann. Immerhin wird der Verlauf über größere Bereiche hin durch eine der beiden folgenden Formeln dargestellt:

1. $\sigma = c_1 e^{c_2 \cdot t}$ oder $\log \sigma = a + bt$

2. $\sigma = C_1 e^{-\frac{C_2}{T}}$ oder $\log \sigma = \frac{A}{T} + B.$

[1]) Vgl. jedoch § 35.

Hier sind a, b, c_1, c_2, bzw. A, B, C_1, C_2 empirische Konstanten, t die Temperatur in Zentigrad, T die absolute Temperatur, σ die Leitfähigkeit. Formel 1 ist reine Interpolationsformel ohne physikalische Bedeutung, erweist sich aber in nicht zu großen Temperaturbereichen in der

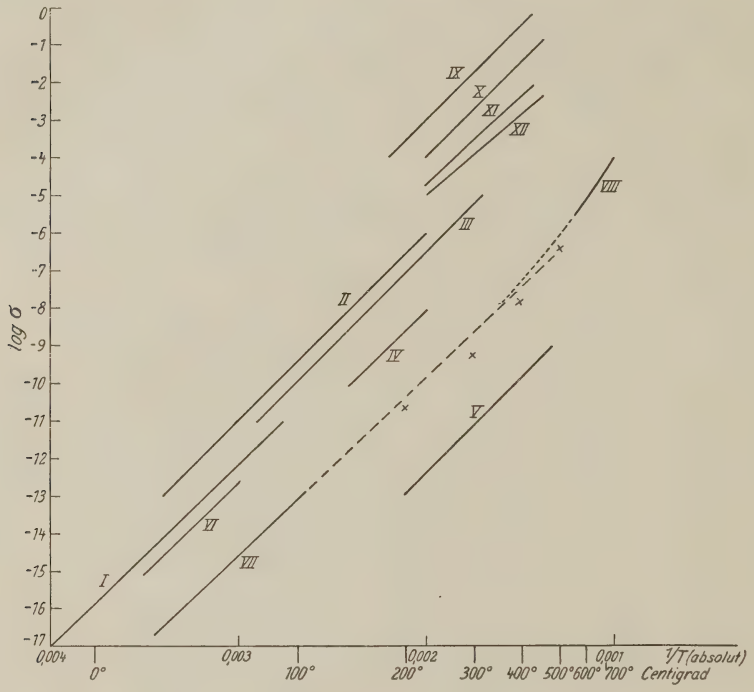


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ verschiedener kristallisierter Stoffe.

I Kalkspat
II—IV Quarz ∥ Achse } natürliche Mineralien } nach JOFFÉ (46)
V Quarz ⊥ Achse
VI Ammoniumalaun, künstliche Kristalle }
VII Steinsalzkristalle nach v. SEELEN (59).
VIII Steinsalzkristalle nach v. RAUTENFELD (51); künstliche NaCl-Kristalle nach VÉSZI (69); NaCl in erstarrter Schmelze und gepreßter Pastille nach BENRATH (1).
IX AgBr
X AgCl } in erstarrter Schmelze bzw. gepreßter Pastille } nach BENRATH (1), HEVESY (42) und TUBANDT und LORENZ (64).
XI TlCl
XII TlBr
Bei AgJ und TlJ ist die Temperaturabhängigkeit viel geringer.

Nähe des Schmelzpunktes der zweiten überlegen. Formel 2 trägt der Vermehrung der Anzahl besonders energiereicher und dadurch freier Ionen Rechnung. Sie paßt sich der Leitfähigkeitsänderung über den gesamten Temperaturbereich wesentlich besser an als Formel 1 und um-

faßt vor allem die Gebiete geringster Leitfähigkeit mit. Auffallend ist, daß die Beziehung zwischen $\log \sigma$ und $\frac{1}{T}$ für recht verschiedenartige Kristalle durch Gerade mit nahezu gleicher Neigung dargestellt wird (*46*). Man könnte daraus auf nahezu gleiche Auflockerungsarbeit (vgl Abb. 3) schließen

§ 21. Neben der Temperaturbewegung wirken auch andere Einflüsse auflockernd auf ein Kristallgitter und damit leitfähigkeitssteigernd. Äußere Einwirkungen wie Licht und Korpuskularstrahlung werden wir erst später bei der unselbständigen Leitung behandeln; dagegen können wir zur selbständigen Leitung noch den Einfluß von Beimengungen *(68a)* und Grenzflächen rechnen. Verschiedene Stücke gleicher natürlicher Mineralien unterscheiden sich in ihrer Leitfähigkeit oft um Größenordnungen, ferner leitet nach Hevesy (*43*) ein Kristallit (gepreßte Pulver oder erstarrte Schmelzen, ebenso wie natürliche feinkörnige Kristallaggregate) stets besser als reine einheitliche Kristalle. Es liegt auf der Hand, daß die Lockerung des Gitterzusammenhaltes in der Umgebung eines dem Gitter fremden Atomes oder in der Nähe der Kristallgrenzen um so stärker ins Gewicht fällt, je geringer die Gitterauflockerung an sich ist. In der Nähe des Schmelzpunktes, zumal bei gut leitenden Kristallen, wird der genannte Einfluß unmerklich. Dem entspricht auch eine Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit mit wachsender Störung des Gitters, da ja diese Störungen selbst mehr oder weniger temperaturunabhängig sind. Eine entsprechende Erscheinung haben wir bei den Metallen; in diesen setzen alle Verunreinigungen ebenso wie zahlreiche Grenzflächen den bei Metallen *negativen* Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit herab, weil alle Störungen dort stärker als eine Temperaturerhöhung leitfähigkeits*mindernd* wirken. Auch bei den Metallen wird dieser Einfluß um so kleiner, je ausgesprochener die reinen Temperaturstörungen werden[1]). Gitterauflockerung ist nach Hevesy (*42*) auch der Grund dafür, daß die Leitfähigkeit von Mischkristallen sich nicht ohne weiteres additiv aus den Leitfähigkeiten der reinen Komponenten zusammensetzt. Man braucht jedoch nur die Schmelzpunktserniedrigung in Mischkristallen zu berücksichtigen und demgemäß die Leitfähigkeiten bei korrespondierenden Temperaturen zu vergleichen, um in guter Annäherung Additivität der Leitfähigkeiten zu erhalten.

§ 22. Recht bedeutsam sind auch neue Versuche über das Hineinelektrolysieren fremder Ionen in einen festen Ionenleiter. Bei Glas und

[1]) Das dürfte zum mindesten für feste Elektrizitätsleiter der tiefere Grund für die kürzlich wieder von W. Biltz (*2*) hervorgehobene Tatsache sein, daß der Temperaturkoeffizient ganz allgemein vom Absolutwert der Leitfähigkeit abhängt.

den Quarzbeimengungen hatte schon in den achtziger Jahren WARBURG gezeigt, daß statt Na- auch Li-Ionen, nicht dagegen K- und andere Ionen sich durch das Glas usw. durchelektrolysieren lassen. JOFFÉ (*46*) zeigte nun, daß auch durch einen einheitlichen $NaNO_3$-Kristall statt Na- auch Li-Ionen reversibel hindurchelektrolysiert werden können, ohne — und das ist das Bemerkenswerte — daß das Gefüge des Kristalles dabei leidet. Dabei muß das einzuführende Metall entweder als flüssiges Metall (etwa Amalgam) oder als Metallion in einer Salzschmelze die Anode bilden. Der Versuch scheitert bei Anwendung wäßriger Lösungen, offenbar weil die Wasserhülle der Ionen den Übergang ins Kristallgitter verhindert.

JOFFÉ wandte folgende Kombination an:

Quecksilberkathode — $NaNO_3$ Kristall

— flüssiges Eutektikum $\left\{\begin{matrix} NaNO_3 \\ LiNO_3 \end{matrix}\right\}$ als Anode.

Im Maße des Ersatzes von Na-Ionen durch Li-Ionen im Kristall erhöhte sich die Leitfähigkeit innerhalb einer Stunde bis auf das $2^1/_2$fache, bei Umkehr der Stromrichtung ging sie innerhalb der gleichen Zeit wieder auf den ursprünglichen Wert zurück.

Es ist recht merkwürdig, daß das Li^+-Ion mit seinen nur zwei äußeren Elektronen das Na^+-Ion mit seinen acht so völlig ersetzen kann; allerdings haben beide Ionen Edelgascharakter (Helium und Neon).

Wird der Versuch mit Cuproionen ausgeführt, so wandern die Cu^+-Ionen zwar in den Kristall hinein, doch wird das Gefüge dabei irreversibel zerstört. Das Ergebnis des Einbaues eines solchen edelgas*unähnlichen* Ions ist ein feinkörniger Kristallit. Das Vordringen des Kupfers ist übrigens an einer Grünfärbung leicht zu verfolgen. In welcher Form das Kupfer eingebaut wird, und wie die Grünfärbung durch das an sich farblose Cu^+-Ion zustande kommt, bedarf weiterer Untersuchung. Entsprechende Versuche gelangen JOFFÉ an NaCl und $CaCO_3$.

§ 23. Nach allen diesen Erfahrungen über den Mechanismus der Leitung wenden wir uns endlich zu der bis jetzt völlig zurückgestellten Frage nach dem *Absolutwert* der Leitfähigkeiten. Die bisherigen Ergebnisse sind in diesem Punkt noch recht unbefriedigend. Bei isolierenden Kristallen kennen wir nur die Größenordnung — in den Tabellensammlungen finden wir im wesentlichen die 40 Jahre alten Angaben von CURIE —, bei besseren Leitern oder höheren Temperaturen wird die Übereinstimmung verschiedener Messungen zwar besser, entspricht aber noch keineswegs der Meßgenauigkeit.

Verhältnismäßig befriedigend stimmen bei einwandfreiem Ausgangsmaterial die Messungen in der Nähe der Schmelzpunkte, einerlei ob an erstarrten Schmelzen oder gepreßten Pulvern (Pastillen) oder am einheitlichen Kristall ausgeführt, überein. Die Gründe sind oben erwähnt.

Einen unvermeidlichen Nachteil haben jedoch Kristallitmessungen auch bei den hohen Temperaturen, bei denen die Absolutwerte durch die Grenzflächen nicht mehr merklich beeinflußt werden: es wird eine etwa vorhandene Verschiedenheit der Leitfähigkeit in verschiedenen kristallographischen Richtungen verwischt. Der Verwendung einheitlicher Kristalle steht dagegen stets die Beschaffungsschwierigkeit entgegen; natürliche Mineralien lassen bezüglich Reinheit und Homogenität meist sehr viel zu wünschen übrig, künstliche Kristallisation in genügend großen einheitlichen Stücken gelingt dagegen bisher nur in Ausnahmefällen.

Wir können im allgemeinen Leitfähigkeiten der Größenordnung 1 $Ohm^{-1} cm^{-1}$ auf einige Prozent, solche von 10^{-16} $Ohm^{-1} cm^{-1}$ dagegen höchstens auf zwei Zehnerpotenzen als zuverlässig ansehen; dabei ist allerdings bei gleicher Meßgenauigkeit stets die *kleinste* gemessene Leitfähigkeit die wahrscheinlichste; ganz entsprechend ist beim Metall, wo umgekehrt jeder Fehler die Leitfähigkeit *herab*setzt, stets die *größte* zuverlässig gemessene Leitfähigkeit die wahrscheinlichste.

Im Bereich der winzigen Leitfähigkeiten hat nun Joffé (*46*) Erfolge erzielt. Durch mehrfache Umkristallisation in reinem Wasser gelang es ihm sowohl bei wasserfreiem $NaNO_3$ wie kristallwasserhaltigem Ammoniumalaun ($AlNH_4(SO_4)_2 + 12\ H_2O$) Kristalle zu erhalten, die sämtlich auf etwa 5% übereinstimmende Leitfähigkeiten zeigten. Auch hier war es allerdings nötig, daß erst durch einen Stromdurchgang von etwa 2′ Dauer überschüssige, der Untersuchungstemperatur nicht entsprechende Ionen fortgespült wurden (vgl. die Joffé́schen Versuchsergebnisse an Ammoniumalaun in folgender Tab. 1).

Die so erhaltene spezifische Leitfähigkeit

$$\sigma_{17^\circ} = 20 \cdot 10^{-16}\ Ohm^{-1}\ cm^{-1}$$

kann nach Joffé als charakteristische Konstante des Ammoniumalaungitters betrachtet werden. Dieser Wert ist vermutlich der *erste* bekannt gewordene *wahre* Leitfähigkeitswert eines isolierenden Kristalles, der ausschließlich durch Gitterbau und Temperatur und nicht durch zufällige Störungen aller Art bedingt ist.

Ein Nebenergebnis der Joffé́schen Untersuchungen ist, daß beim regulär kristallisierten Ammoniumalaun die Leitfähigkeit ⊥ Würfelfläche und ⊥ Oktaederfläche identisch ist, während beim rhombischen Natronsalpeter die Fläche gleicher Leitfähigkeiten ein dreiachsiges Ellipsoid ist. Diese wohl einwandfreien Befunde zeigen die völlige Unwahrscheinlichkeit der auch von Röntgen (*53*) bezweifelten Angabe von Braun: NaCl leite ⊥ Würfel 2,5mal so gut wie ⊥ Oktaederfläche. Offenbar ist die hohe Leitfähigkeit durch Schmutzleitung in den den Würfelflächen parallelen Spaltrissen vorgetäuscht.

§ 24. Die Kenntnis der Absolutwerte der Leitfähigkeit erlaubt eine untere Grenze für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zu er-

Tabelle 1.

Leitfähigkeit von Ammoniumalaunkristallen
in $\sigma \cdot 10^{16}$ $Ohm^{-1}cm^{-1}$

10″—15″	1′—1′15″	2′—2′30″	
nach Stromschluß			
a) Käufliche Kristalle (purissimum)			
6000	—	—	⊥ Würfelfläche
4200	3000	—	
360000	5000	—	⊥ Oktaederfläche
108000	4200	—	
b) nach 1. Umkristallisation			
138	42,6	—	⊥ Würfelfläche
306	156	—	
132	27	—	
2700	114	—	
1620	660	—	
7800	390	—	
284	200	138	
222	90	70	
120	48	30	
204	102	60	
279	96	—	⊥ Oktaederfläche
720	216	—	
1680	210	—	
c) nach 3. Umkristallisation			
55,7	27	21,0	⊥ Würfelfläche
48	22,5	20,6	
90	24,6	21,8	
50	27,6	21,6	
1020	600	—	
96	33	21,8	
120	25,2	22,8	
108	25,2	22,2	
960	660	480	
66	22,8	22,2	
d) nach 4. Umkristallisation			
—	—	22,8	⊥ Würfelfläche
—	—	21,6	
—	—	20,4	
—	—	22,8	
—	—	21,6	⊥ Oktaederfläche
—	—	21,0	
—	—	21,3	

mitteln. Diese ist eine für den Mechanismus der Ionenleitung in festen Körpern natürlich wichtige Größe.

Bei einseitiger Ionenwanderung ist die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionenart gegeben durch: $v = \frac{\sigma A}{p} \frac{\text{cm sek}^{-1}}{\text{Volt cm}^{-1}}$; hier ist A das elektrochemische Äquivalent der betreffenden Ionensorte in $\frac{\text{gr}}{\text{Coulomb}}$, p ist ihre Masse in gr pro ccm, σ ist die spezifische Leitfähigkeit, d. h. im Feld $\frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$ wandern durch 1 qcm in der Sekunde σ Coulomb. Dabei ist ferner vorausgesetzt, daß sämtliche Ionen an der Leitung teilnehmen: Da mutmaßlich auch in der Nähe des Schmelzpunktes nur ein Bruchteil wirklich wandert, muß die wahre Wanderungsgeschwindigkeit in entsprechendem Verhältnis größer sein. So berechnet sich für α-AgJ bei 550° $v > 0{,}0011 \frac{\text{cm sek}^{-1}}{\text{Volt cm}^{-1}}$ und für α-Ag_2S bei 150° sogar $v > 0{,}11$ (vorausgesetzt, daß der von Bädeker bestimmte Leitfähigkeitswert richtig ist). Unbedenklich ist bei der starken Auflockerung, daß die Bestimmung nicht am Einzelkristall ausgeführt ist.

Vergleicht man mit diesen Zahlen die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in festen Lösungen, so sieht man mit Überraschung, daß im aufgelockerten „festen" Körper die Ionengeschwindigkeiten ebenso wie die absoluten Leitfähigkeiten um ein Vielfaches größer sein können als in wäßriger Lösung. Andererseits werden wir bei geringen Leitfähigkeiten auch äußerst niedrige Wanderungsgeschwindigkeiten, die um viele Zehnerpotenzen kleiner sind, annehmen müssen.

§ 25. Wir erwähnen schließlich noch einige wichtige Gesichtspunkte, auf die Hevesy[1]) hingewiesen hat. Mit wenigen Ausnahmen (α-AgJ) nimmt die Leitfähigkeit eines Schmelzelektrolyten beim Erstarren sprunghaft ab. Diese Unstetigkeit ist von Benrath (*1*) entgegen anderen älteren Behauptungen sichergestellt. Da der elektrische Zustand der Atome sich am Schmelzpunkt nach allen Anzeichen nicht ändert, die Anzahl der Ionen also in Schmelze und Kristall dieselbe ist, beruht die Leitfähigkeitsabnahme auf Festlegung der Ionen im Gitter. Dies bleibt jedoch in der Nähe des Schmelzpunktes noch so weit gelockert, daß eine merkliche Anzahl von Ionen noch wandern kann. Man wird daher die für verschiedene Stoffe außerordentlich verschiedene Abnahme der Leitfähigkeit mit dem verschiedenen Auflockerungsgrad des Gitters unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes in Zusammenhang bringen. Als erstes rohes Maß der Auflockerung wählt Hevesy (*45*) den Leitfähigkeitssprung selbst $\alpha = \frac{\sigma_{\text{fest}}}{\sigma_{\text{flüssig}}}$ unbekümmert um ver-

[1]) Verwandte Betrachtungen sind von W. Biltz angestellt (*3*).

schiedene Temperaturlage der Schmelzpunkte, verschiedene Zähigkeiten der Schmelzen usw. Tab. 2 gibt einige Zahlen. Irgendein Zusammenhang dieser α-Werte mit Ausdehnungskoeffizient, Ionenabstand oder Ionengröße ist nicht ersichtlich, dagegen findet HEVESY einen offenbaren Parallelismus mit der Neigung der Ionen, in den neutralen Zustand überzugehen. Will man etwa K^+Cl^- in K + Cl überführen, so muß die Elektronenaffinität des Chlors mit 96 kg cal/Mol überwunden werden, während die Ionisierungsarbeit des K mit 99 kg cal/Mol frei wird. Der Überschuß ist hier nur 3 kg cal/Mol. Im Fall des Ag^+J^- hingegen sind die betreffenden Zahlen $-59 + 328 = +269$. In der Tabelle sind diese Zahlenwerte, soweit bekannt, ebenfalls angeführt; man erkennt die gleiche Reihenfolge der Zahlen in den beiden Vertikalreihen der Tabelle.

Tabelle 2.

Auflockerungsgrad α und Energiegewinn E.

Salz	$\alpha \cdot 10000$	E in kg cal
$NaNO_3$	0,5	?
KNO_3	0,5	?
$LiNO_3$	1,0	?
CsCl	?	— 6,2
KCl	1,1	+ 3
$PbCl_2$	2	?
$SnCl_2$	2,5	?
NaCl	3,3	+ 22
TlCl	62,5	+ 44
TlBr	77	+ 73
TlJ	100	+ 81
AgCl	333	+ 232
AgBr	2000	+ 261
AgJ	11000	+ 269

Diesen Befund wird man so deuten dürfen, daß vermöge der Wärmeschwingungen bspw. bei den Alkalinitraten nur ein winzig kleiner, bei den Silberhalogeniden dagegen ein großer Bruchteil der Ionen vorübergehend und wechselnd neutralisiert ist. Solche neutralen Atome stören den Gitterzusammenhalt und erleichtern die Ionenwanderung. In der Tat werden Silberhalogenide schon unterhalb ihres Schmelzpunktes plastisch, ein Hinweis auf sehr starke Gitterstörungen.

HEVESY (*44*) betont weiterhin den gegensätzlichen Verlauf von Wärmeleitvermögen und elektrischer Leitfähigkeit bei festen Ionenleitern. Das erste ist durch elastische Wellen im Gitter bedingt, die um so weniger zerstreut werden und sich um so ungestörter fortpflanzen, je *idealer* das Gitter ausgebildet ist. Bei der zweiten ist umgekehrt ein *gestörtes* Gitter günstig. Wärmeleitung wird daher mit abnehmender

Temperatur besser, Elektrizitätsleitung schlechter. Unter analog gebauten Verbindungen werden die Fluoride von Rb und Cs die besten Wärme- und schlechtesten Elektrizitätsleiter, die Halogenide und das Sulfid des Silbers die besten Elektrizitäts- und schlechtesten Wärmeleiter sein.

Schließlich ermöglichen die Leitfähigkeitsbestimmungen nach HEVESY (*42*) noch Rückschlüsse auf Ionen- oder Molekülgitter. Allerdings ist die Leitfähigkeit der Schmelze heranzuziehen. Alle *reinen Ionengitter* liefern eine Schmelze von bemerkenswert übereinstimmenden Leitvermögen zwischen etwa 0,5 und 5 $Ohm^{-1}\ cm^{-1}$. Zeigt eine Schmelze eine wesentlich kleinere Leitfähigkeit, so wird man annehmen können, daß nur ein Bruchteil der Atome bzw. Moleküle als Ionen in der Schmelze und auch schon vorher im Gitter vorhanden ist. So schließt HEVESY, daß in den folgenden Gittern nur der angegebene Bruchteil als Ionen vorhanden ist.

$CdCl_2$	10^{-1}
$ZnCl_2$	10^{-2}
$HgCl_2$	10^{-3}
$SbCl_3$	10^{-4}
$AsCl_3$	10^{-5}.

Auch in diesen „Molekülgittern" soll die Leitfähigkeit auf Ionenleitung beruhen. Diesmal bedeutet aber gerade das Vorhandensein von Ionen eine Gitterauflockerung, die bei tiefen Temperaturen völlig verschwindet. Erst weit unterhalb des Schmelzpunktes soll es reine Ionengitter ohne neutrale Atome und reine Molekülgitter ohne Ionen geben können. In beiden Fällen haben wir dann ideale Isolatoren.

Übrigens können solche Molekülgitter eine wesentlich größere Leitfähigkeit zeigen als viele Ionengitter. So ist für das Molekülgitter des HgJ_2 nach HEVESY $\sigma_{92^0} \sim 10^{-8}$ während für $NaNO_3$, $CaCO_3$, NaCl und viele andere Ionengitter bei derselben Temperatur die Leitfähigkeiten um Zehnerpotenzen kleiner sind.

Diese letzten Überlegungen HEVESYS können vielfach weitergehende Aufschlüsse über den Aufbau einzelner fester Körper geben, als die optische Untersuchung im Ultrarot. Man beobachtet nämlich ultrarote Absorption keineswegs nur bei Ionengittern, sondern es genügt schon die durch Verzerrung von Elektronenhüllen bedingte Unsymmetrie in der Ladungsverteilung. Hiermit schließen wir unsere Betrachtung der selbständigen Ionenleitung und wenden uns noch kurz zur *selbständigen Elektronenleitung*.

§ 26. Bezüglich der sogenannten Halbleiter[1]) sind leider so gut wie keine Fortschritte zu verzeichnen. Vor 20 Jahren hat KÖNIGSBERGER sie zum Ausgangspunkt einer Theorie der metallischen Leitung genom-

[1]) Auch variable Leiter genannt.

men. Die Theorie nimmt in üblicher Weise an, daß Zahl und freie Weglänge der Leitungselektronen die Leitfähigkeit bestimmt. Die Elektronenzahl soll mit steigender Temperatur durch Abdissoziation von den Metallatomen wachsen, bis sämtliche Leitungselektronen auch wirklich für die Leitung verfügbar sind. Andererseits soll die freie Weglänge mit steigender Temperatur abnehmen. Dann wird der Widerstand durch eine Formel gegeben:

$$w = w_0 (a + bt + ct^2) e^{-\frac{Q}{T}}$$

Danach soll allgemein bei metallischer Leitung der Widerstand mit steigender Temperatur erst abnehmen wegen wachsender Zahl freier Elektronen, durch ein Minimum gehen und dann wegen Verminderung der freien Weglänge wieder zunehmen. Daß diese Auffassung für die *reinen Metalle* nicht zutrifft, hat die Entdeckung der Supraleitung gezeigt. Die Hauptstützen für die Theorie entnahm KÖNIGSBERGER den Leitfähigkeitsmessungen an Halbleitern; die Messungen paßten sich durchweg der Formel befriedigend an. Wir müssen aber heute sagen, daß alle diese Messungen für Geltung oder Nichtgeltung der Grundauffassung der KÖNIGSBERGERschen Theorie so gut wie nichts beweisen. Damit soll jedoch keineswegs die Möglichkeit geleugnet werden, daß für eine beschränktere Gruppe von Leitern die an sich sehr einleuchtende KÖNIGSBERGERsche Annahme Geltung haben kann.

Unsere Bedenken gehen in zweierlei Richtung. Die älteren Messungen sind durchweg an natürlichen Mineralien ungenügender Definiertheit durchgeführt; zwei von KÖNIGSBERGER zu den Halbleitern gezählte Stoffe Ag_2S und Cu_2S kennen wir heute als mindestens teilweise Elektrolyte, zwei weitere, MoS_2 und Sb_2S_3, erscheinen zum mindesten höchst verdächtig. Man lese nur einmal die Untersuchung WATERMANNS (*72*) über die Leitfähigkeit von Molybdenit (MoS_2) und vergleiche sie mit TUBANDTS Schilderung des kathodisch ungeschützten Ag_2S; man glaubt identische Vorgänge zu haben. Wir nennen nur WATERMANNS Befunde, daß der Widerstand mit steigender Spannung abnimmt, daß ferner beim Stromdurchgang irreversible Veränderungen eintreten, die einen Anfangswiderstand von 10^6 auf 1 Ohm herunterbringen, daß starke Stromschwankungen auftreten. Daß WATERMANN trotz alledem versucht, seine Befunde auf Grund der KÖNIGSBERGERschen Theorie zu deuten und die Möglichkeit elektrolytischer Leitung und Metallfädenbildung gar nicht erwähnt, ist wohl nur aus Unkenntnis der TUBANDTschen Arbeiten erklärlich; für Sb_2S_3 gilt ganz dasselbe. Reine Elektronenleitung in diesen und anderen Halbleitern kann vorläufig noch nicht als erwiesen gelten.

Der zweite Einwand geht in anderer Richtung. Es gibt *noch* eine Möglichkeit, Leitfähigkeitszunahme mit steigender Temperatur auch bei rein metallischer Leitung zu erhalten. Ursache dafür können Ober-

flächen oder Grenzflächen sein. Dabei kann es sich entweder um schlecht leitende Schichten anderer chemischer Zusammensetzung handeln oder um Kräfte, die den Ladungsdurchtritt durch die Oberfläche verhindern; über solche Verhältnisse hat SCHOTTKY (*58*) anschauliche Vorstellungen entwickelt.

So hat kürzlich RYSCHKEWITSCH (*57*) durch Messungen an einheitlichen Graphitkriställchen von $4 \times 1 \times 0{,}04$ mm Größe zeigen können, daß Graphit eine Leitfähigkeit $\sigma \sim 2{,}5 \cdot 10^4$, also $2^1/_2$mal größer als Quecksilber besitzt und daß vor allem der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit genau wie der der anderen Metalle *negativ* und 0,004 ist.

Wie Graphit, so wird man vermutlich auch Si und Ti von der Liste der Halbleiter streichen und sie den eigentlichen Metallen zuordnen müssen. Für den überwiegenden Einfluß der Oberflächenschichten auf die Messungen an Si spricht beispielsweise seine Verwendungsmöglichkeit als Detektor und das Fehlen einer Leitung bei Verwendung gepreßten Pulvers (sogenannten amorphen Siliciums). Eine andere Modifikation liegt nach Röntgenuntersuchung nicht vor. Besonders von STREINTZ (*61*) ist der Einfluß der Grenzschichten betont worden. Wenn wir uns auch seinen Ausführungen nicht völlig anschließen können, so stimmen wir ihm doch insofern zu, als wir es für wahrscheinlich halten, daß eine Leitfähigkeitszunahme mit steigender Temperatur bei Elektronenleitern mindestens in der Mehrzahl der Fälle auf Übergangswiderständen beruht.

Rätselhaft bleiben vorläufig noch viele Verbindungen, wie beispielsweise CdO, ZnO, CSi, die trotz Fehlens einer meßbaren Absorption im sichtbaren Spektralgebiet (CdO wenigstens in dessen langwelligem Teil) ein sehr beträchtliches und anscheinend elektronisches Leitvermögen besitzen. Karborund ist allerdings wohl noch nie völlig frei von Eisen untersucht. Auf jeden Fall gerät aber ein so gut wie farbloser Karborund- *(73)* oder Zinkoxydkristall beim Anlegen einer Spannung von etwa 100 Volt augenblicklich durch die Stromwärme zu heller Rotglut. Man kann stundenlang Stromdichten von mehreren Ampere/qcm aufrechterhalten, ohne daß erkennbare Änderungen eintreten. Ob die beobachteten Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auf Oberflächenwirkungen oder Bildung unsichtbarer Metallfäden beruhen, bleibt aufzuklären. Merkwürdig ist, daß neben dem leitenden ZnO und CdO das analog gebaute HgO trotz stärkerer Lichtabsorption bis ins Rot hinein gut isoliert. Über das Rätsel des CuJ ist schon oben gesprochen. Auffallend ist ferner die offenbar Elektronenleitung fördernde Wirkung freien, doch so elektronenaffinen Jods in CuJ und AgJ. Auch die metallische Leitung im elementaren Jod bedarf noch eingehender Untersuchung.

Gerade dieser zuletzt besprochene Abschnitt der Elektrizitätsleitung liegt, wie wir sehen, noch in tiefem Dunkel, und es wird noch mancher Forschung bedürfen, bis wir sicher sind, ob es tatsächlich Elektronenleiter

gibt mit Abweichungen vom Ohmschen Gesetz, mit Unipolarität und positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, bei denen diese auffallenden Erscheinungen nicht nur auf Grenzflächenwirkungen und Inhomogenitäten zurückzuführen sind.

Es ist heute noch keineswegs möglich, aus chemischer Zusammensetzung, Gitterstruktur und optischem Verhalten auch nur die Natur der Leitung, geschweige denn ihre Größe vorauszusagen. Umgekehrt dürfen wir aber hoffen, unter Hinzunahme der Leitungseigenschaften tieferen Einblick in den Bau des festen Körpers zu erhalten. Mit diesen mehr negativen Feststellungen verlassen wir die Besprechung der selbständigen Leitung und wenden uns zu unserer letzten großen Fragestellung.

§ 27. In allen bisher besprochenen Fällen war die Zahl der Ladungsträger durch die *inneren* Verhältnisse des Leiters, im wesentlichen durch die Temperatur und daneben durch Gitterstörungen bestimmt; für einen Einfluß der Feldstärke bestand kein sicherer Anhalt. Demgegenüber ist das Kennzeichen der *unselbständigen* Leitung, daß die Zahl der Ladungsträger von äußeren Einwirkungen (Belichtung, Korpuskularstrahlung) abhängt. Ein merklicher Einfluß des Lichtes ist naturgemäß nur in *den* Fällen zu erwarten, in denen Mangel an Ladungsträgern eine geringe Leitfähigkeit bedingt. Ist die Leitfähigkeit nicht durch Trägermangel begrenzt oder an sich schon groß, so verschwindet eine Einwirkung des Lichtes. Diese Bemerkungen gelten gleichermaßen für Ionen- wie Elektronenleiter. Von rein thermischen Wirkungen des Lichtes wird natürlich im folgenden abgesehen; jedoch ist eine andere Verwicklung zu erwarten. Wenn Licht infolge lichtelektrischer Wirkung, Korpuskularstrahlung infolge Ionisation, neue Ladungsträger schafft, so wird dieser Vorgang gleichzeitig zu einer Gitterstörung führen und damit die Beweglichkeit der Ladungsträger beeinflussen; im Ionenleiter bedeutet das eine weitere Leitfähigkeitszunahme, beim Elektronenleiter möglicherweise ein Leitungshemmnis. So kann mittelbar durch die unselbständige Leitung auch auf die selbständige Leitung eingewirkt werden. Auf Grund der Arbeiten von GUDDEN und POHL (27—39) in den letzten 4 Jahren wird man zweckmäßig folgende Sonderfälle der „lichtelektrischen Leitfähigkeit“[1]) unterscheiden:

a) Vermehrung der Trägerzahl *ohne Rückwirkung* auf die selbständige Leitung.
b) Vermehrung der Trägerzahl mit *starker Rückwirkung* auf die selbständige Leitung.

} in einheitlichen Stoffen.

c) Uneinheitliche Stoffe.

[1]) Die hier zu behandelnden Erscheinungen sind zum Teil schon in Band I dieser Sammlung von P. PRINGSHEIM besprochen worden; damals stand der lichtelektrische Vorgang im Vordergrunde, heute werden wir den Nachdruck auf die Leitung legen. Teilweise Wiederholungen lassen sich dabei nicht vermeiden.

Wir werden nach einem Überblick über die Gesamtheit der Erscheinungen diese drei Fälle einzeln behandeln.

§ 28. Die Beeinflussung der Leitfähigkeit des Selens durch Licht ist über 50 Jahre bekannt. Die weit über 500 veröffentlichten Untersuchungen dieser Erscheinung haben bisher zu keiner Klarheit geführt. Die Vorgänge sind ungeheuer verwickelt. In den ersten vier Jahrzehnten seit der Entdeckung der Seleneigenschaft sind nur spärlich andere Stoffe mit ähnlichem Verhalten aufgefunden worden; genannt sei Schwefelsilber (Bidwell 1885), Silberhalogenide (Arrhenius 1887), Antimonit (Jaeger 1906), Kupferjodür (Rudert 1910). Neuerdings wächst ihre Zahl rasch: Jod, Phosphor, Quecksilberhalogenide, Zinnober (Volmer 1915, *70, 71*), Kuprit (Pfund 1916, *50*), Wismuthinit, Molybdänit, Thalliumsulfid (Case 1917, *67*), Diamant, Zinksulfid, Kadmiumsulfid, Bleikarbonat, Bleioxyd, Antimonoxyd, Antimonjodid, Arsensulfid, rotes Selen u. v. a. (Gudden und Pohl 1920 f.).

Es hat heute keinen Zweck mehr, die Zahl bekannter Stoffe mit lichtelektrischer Leitfähigkeit durch qualitative Befunde zu vergrößern, da diese Eigenschaft schon aus dem chemischen Bau und den optischen Eigenschaften vorausgesagt werden kann (Gudden und Pohl *35*). Wir finden sie bei allen Stoffen mit starker Verzerrung der Elektronenhüllen, sowie den nicht metallischen Modifikationen der Elemente. Wir nennen noch als weitere Beispiele die Halogenverbindungen der Schwermetalle (stets unter Ausschluß der Fluoride), die meisten schlecht leitenden oder isolierenden Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, einige Schwermetall-Chromate, -Molybdate, -Wolframate, -Titanate usw. Das gemeinsame Kennzeichen ist ein hoher optischer Brechungsindex (außerhalb[1]) des Absorptionsgebietes >2). Es scheint diese starke Verschieblichkeit der Elektronen im Strahlungsfeld eine notwendige und hinreichende Bedingung füs das Auftreten lichtelektrischer Leitung in einheitlichen Stoffen zu sein. Wir finden diese ebensogut in vorzüglichen Isolatoren, wie Diamant ($\sigma \sim 10^{-17}$ Ohm^{-1} cm^{-1}), wie in mäßigen Leitern, z. B. Selen ($\sigma \sim 10^{-5}$ Ohm^{-1} cm^{-1}). Anscheinend setzt sie kristallisierten Zustand voraus. Ferner zeigt sich kein spezifischer Unterschied zwischen *Ionen-* und *Elektronen*-Leitern, etwa Jodsilber und Selen; auch die beiden Schwefelsilberarten (§ 8 und 9) verhalten sich fast übereinstimmend (*10, 18*).

In isolierenden uneinheitlichen Stoffen (durch Fremdbeimengungen gefärbtem Quarz, Steinsalz, Silikaten usw.) beobachtet man unter Umständen bei Belichtung Elektrizitätsbewegungen, obwohl der Brechungsindex <2 ist. Inwieweit diese meist sehr scnwachen Ströme jenen anderen wesensgleich sind, werden weitere Untersuchungen zeigen

[1]) Es kommt auf die *konstante* Höhe des Brechungsindex zwischen ultraviolettem und etwaigem ultraroten Absorptionsgebiet an (vgl. § 30, 4).

müssen; im übrigen ist es gut denkbar, daß jene im Licht Elektrizitätsträger liefernden färbenden Teilchen ihrerseits einen hohen Brechungsindex besitzen.

§ 29. Quantitative Untersuchungen der genannten Erscheinungen haben in den letzten Jahren besonders W. W. COBLENTZ (*8—21*) einerseits, GUDDEN und POHL (*27—39*) andererseits angestellt. Die COBLENTZschen Untersuchungen haben zwar reiches Beobachtungsmaterial zusammengetragen, aber letzten Endes die Wirrnis der Selenliteratur nicht vermindert. POHL und GUDDEN hatten auf der anderen Seite den glücklichen Griff getan, Isolatoren vorzunehmen. Dies bot den großen Vorteil, die Lichtwirkungen rein für sich untersuchen zu können, ohne durch schon im Dunkeln vorhandene selbständige Leitungsvorgänge gestört zu werden; so gelangten sie zu verhältnismäßig einfachen und übersichtlichen Gesetzmäßigkeiten, deren Verallgemeinerung durchaus angängig erscheint. Gerade die Rückwirkung der unselbständigen Leitung auf eine schon im Dunkeln vorhandene selbständige ist eine der Hauptursachen für das erwähnte und bekannte Beobachtungswirrsal an *nicht* isolierenden Stoffen.

Die wichtigsten Messungen von GUDDEN und POHL sind an Diamant und mineralischem Zink- und Quecksilbersulfid ausgeführt. Die beiden ersten Stoffe leiten im Dunkeln bei Zimmertemperatur auch in Feldern von mehreren 1000 Volt/cm nicht merklich; es sind wirkliche Isolatoren. Jedoch schon im zerstreuten Tageslicht zeigen sie galvanometrisch meßbares Leitvermögen. Zur Untersuchung wird der einige Kubikmillimeter große einheitliche Kristall mit einem Galvanometer (Empfindlichkeit $\sim 10^{-11}$ Amp/Skt.) oder einem Elektrometer und einer Spannungsquelle in Reihe geschaltet. Belichtung erfolgt entweder senkrecht zum elektrischen Feld und der Strombahn (Querfeld), oder *in* ihrer Richtung (Längsfeld) durch eine durchsichtige Flüssigkeitselektrode hindurch.

Wenn sich in dem durch den Kristall dargestellten Dielektrikum eine Ladung e um die Strecke x in der Feldrichtung verschiebt, so wird im Meßinstrument eine Elektrizitätsmenge $\frac{x}{d}\,e$ gemessen (d ist die Kristalldicke in der Feldrichtung). Eine bewegte Elektrizitätsmenge wird also *nur dann* zu ihrem vollen Betrage gemessen, wenn sie durch das gesamte Dielektrikum hindurchwandert.

GUDDEN und POHL verdanken ihre Erfolge außer der glücklichen Wahl der Stoffe auch noch folgendem Beobachtungsverfahren: Sie wählten kürzeste Belichtungszeiten und kleinste Belichtungsintensitäten und suchten die Wirkung für den Grenzfall verschwindender Intensität und Einwirkungsdauer zu ermitteln. Ferner stellten sie nach jeder Belichtung den Ausgangszustand wieder her, indem sie den Kristall entweder nach Abschaltung des äußeren Feldes mit den gleichen Wellenlängen oder im elektrischen Feld mit langwelligem Licht kräftig

belichteten (vgl. § 31). Auf diese Weise gelang es in der Tat, die beiden obenerwähnten Lichtwirkungen getrennt nachzuweisen:

1. die Schaffung beweglicher Elektrizitätsträger,
2. die durch 1 verursachte Leitfähigkeitssteigerung infolge Gitterauflockerung.

Den ausschließlich durch den Vorgang 1 verursachten Strom, also die Wanderung der unmittelbar durch das Licht beweglich gemachten Elektrizitätsträger, bezeichnen GUDDEN und POHL als Primärstrom. Den Stromzuwachs, der durch die Gitterauflockerung oder ähnliche Folgen des Primärstromes mittelbar entsteht, nennen sie Sekundärstrom. Ihre Untersuchungen beziehen sich vorerst hauptsächlich auf den übersichtlicheren und wegen seiner Beziehungen zu Optik und Atomphysik wichtigeren Primärstrom.

§ 30. Wir besprechen zunächst diesen Primärstrom, behandeln also den Sonderfall a): Vermehrung der Trägerzahl ohne Rückwirkung auf die selbständige Leitung. Die Beobachtungstatsachen sind folgende:

1. Bei Belichtungsbeginn setzt ein Strom von endlicher Stärke trägheitslos (d. h. innerhalb der Einstelldauer eines Fadenelektrometers) ein; im Augenblick der Verdunklung verschwindet er ebenso trägheitslos völlig.

2. Die Stromstärke ist bei allen angelegten Spannungen der absorbierten (natürlich auch der auffallenden) Lichtintensität einer bestimmten Wellenlänge proportional.

3. Mit steigender Spannung erreicht der Strom einen Sättigungswert.

4. Die Sättigungsfeldstärke scheint um so niedriger zu sein, je größer die Verschieblichkeit der Elektronenhüllen ist (ein Maß für diese ist der Zähler ϑ_k in der Dispersionsformel

$$n^2 = 1 + \sum \frac{\vartheta'_k}{1 - \left(\frac{\tau_k}{\tau}\right)^2}$$

(vgl. DRUDE, Optik, Kap. V); jene hängt demgemäß auch von der kristallographischen Orientierung ab.

5. Es genügt Belichtung eines *Teiles* der Strombahn, um einen Strom zu erhalten. Der bei Belichtung der *gesamten* Strombahn erhaltene Strom setzt sich additiv aus den bei Teilbelichtungen erhaltenen zusammen.

6. Der Primärstrom besteht aus zwei Bestandteilen:

a) einer praktisch zeitlosen Abwanderung negativer Ladungen vom Ort der Lichtabsorption zur Anode,

b) einem Ersatz der abgewanderten Ladungen von der Kathode her; zwischen diesen beiden Vorgängen kann eine erhebliche Zeit verstreichen; sie ist anscheinend um so länger, je besser der Stoff isoliert; diese Zeit kann verkürzt werden, unter Umständen bis zur Unmeßbarkeit durch

Erwärmung, Belichtung mit langwelligem, an sich unwirksamem Licht, hohe Spannungen. Man erhält unmittelbar den „gesamten" Primärstrom bei *gleichzeitiger* Belichtung mit *„erregendem"* und *„ausleuchtendem"* Licht. Das erste schafft negative Träger, das zweite sorgt für Ersatz der abgewanderten.

7. Der Sättigungswert des „gesamten" Primärstroms ist in Gebieten *geringer* optischer Eigenabsorption gegeben durch:

$$i = \frac{Q}{h\nu}\,\varepsilon \text{ Ampere (vgl. Abb. 4).}$$

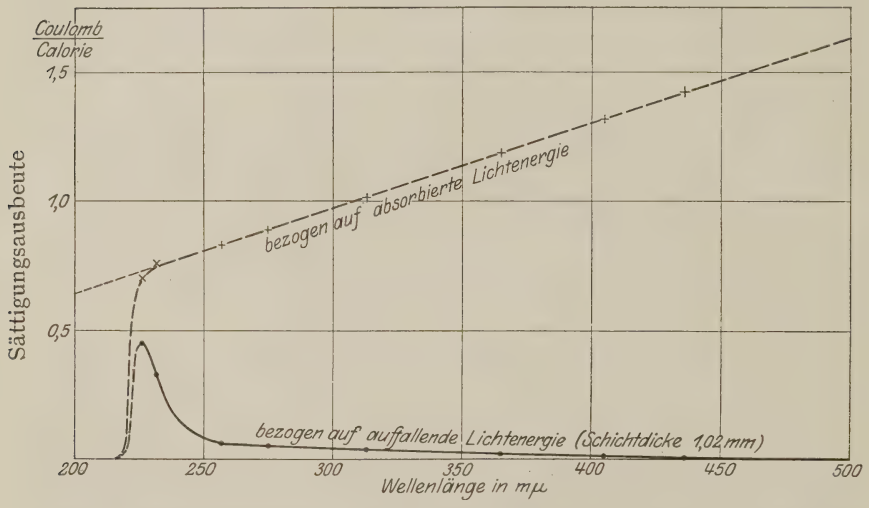


Abb. 4. Spektrale Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit (Primärstrom) an einem reinen Diamantkristall.
Das Gebiet schwacher Absorption reicht von langen Wellen bis etwa 229 mμ; dort ist die Absorptionskonstante 1 mm^{-1}, bei kürzeren Wellenlängen erreicht sie sehr hohe Werte.

Hier ist Q die in der Sekunde *absorbierte* Lichtenergie in gcal,
h das Plancksche Wirkungsquantum $1{,}56 \cdot 10^{-35}$ gcalsek.,
ν die Frequenz des absorbierten Lichtes $\frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda}$ sek^{-1},
ε die elektrische Einheitsladung $1{,}59 \cdot 10^{-1}$ Coulomb,
für $\lambda = 700$ mμ ist also $i_{max} = 2{,}42 \frac{\text{Amp.}}{\text{cal.sek}^{-1}}$ unabhängig vom verwendeten Stoff. In Gebieten *starker* optischer Eigenabsorption sinkt der Sättigungswert auf einen verschwindenden Bruchteil dieses Betrages.

Voraussetzung für die Beobachtung dieser Erscheinungen ist die Verwendung *reiner, einheitlicher* Kristalle und Anwendung kleiner räumlicher Dichten des absorbierenden Lichtes. Wir kommen auf die sonst

beobachteten Abweichungen unten zurück. Der bei Herausschälung des Primärstromes wichtig gewesene Kunstgriff, die Belichtungsdauern möglichst klein zu halten, ist nach genauer Erkenntnis der Vorgänge nicht mehr wesentlich; es ist vielmehr möglich, konstante Primärströme unbegrenzter Dauer zu erhalten, wenn durch geeignete Maßnahmen, vor allem gleichzeitige langwellige Belichtung verhindert wird, daß eine merkliche Auflockerung des Kristallgitters auftritt.

Diese Befunde von Gudden und Pohl beweisen zum erstenmal die oft vermutete *lichtelektrische* Grundlage der „Widerstandsabnahme" bei Belichtung und widerlegen die mit den gewöhnlichen Beobachtungen besser in Einklang zu stehen scheinende *photochemische* Theorie. Besonders eindrucksvoll zeigt die Beobachtungstatsache 5, daß es sich zunächst nicht um eine Widerstandsänderung des belichteten Kristallteiles handeln kann, da die Verwandlung eines Teilstückes eines Isolators selbst in den besten Leiter niemals einen Dauerstrom ermöglichen kann, solange noch ein Teil der Strombahn isolierend bleibt.

§ 31. Zu den einzelnen angeführten Eigenschaften ist noch folgendes zu sagen:

Die Abwanderung negativer Träger mit *verzögertem Ersatz* läßt sich in mehrfacher Weise nachweisen. Erstens zeigen Potentialmessungen mittels Sonden im Augenblick der Belichtung eine positive Raumladung an; zweitens erweist sich der momentane Anteil des Primärstromes bei Teilbelichtung um so größer, je näher die belichtete Stelle an der Kathode liegt, je größer also der Bruch $\frac{x}{d}$ für negative Träger wird. Drittens stört ein Leitungshindernis (Anwachszone usw.) *mehr*, wenn sie zwischen belichteter Stelle und Anode als auf dem Wege zur Kathode liegt.

Daß diese abwandernden Träger Elektronen[1]) sind, wird man aus ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit entnehmen dürfen. Die Ionengeschwindigkeiten in einem so wenig aufgelockerten Kristallgitter sind derart gering zu erwarten, daß etwa durch Licht beweglich gemachte Ionen erst nach Stunden oder Tagen die Elektroden erreichen werden; das bedeutet aber langsames Anwachsen und ebensolches Abklingen des Stromes und ist mit der beobachteten Trägheitslosigkeit unverträg-

[1]) Ein Suchen nach Elektrolysenprodukten ist wegen der winzigen Stromstärken hoffnungslos, da selbst bei den größten auf längere Dauer erreichbaren Primärströmen von etwa 10^{-7} Ampere durch 1 qcm, erst nach Ablauf eines Jahres eine etwaige elektrolytische Abscheidung 1 mgr erereichen würde.

Vermutlich wird dagegen die nähere Untersuchung der bereits qualitativ festgestellten starken Beeinflußbarkeit des Primärstromes durch kräftige Magnetfelder noch näheres über die Leitungsnatur lehren.

lich. Ein weiterer Hinweis auf Elektronen liegt in dem leitungshemmenden Einfluß von Störungen aller Art. Schon ganz geringfügige Beimengungen und Grenzflächen aller Art beeinträchtigen die Erscheinungen nicht nur quantitativ, sondern können die Befunde sogar qualitativ abändern. Das geht so weit, daß bei Fehlen der Kristallstruktur oder an mikrokristallinen ebenso an unreinen Präparaten Primärstrom sich überhaupt nicht mehr nachweisen läßt. Auch angenommen, daß das Licht die gleiche Anzahl N von Trägern bildet, wie im Einkristall, so werden die Schiebewege x in diesen Mikrobezirken so klein, daß $\frac{x}{d} \cdot N \cdot \varepsilon$ nicht mehr meßbar ist. In solchen Fällen lassen sich naturgemäß auch weder Raumladungen noch polare Unterschiede feststellen; ebensowenig scheint dann das Additionsgesetz (Punkt 15 in § 30) erfüllt. Daß die Kristallgrenzen für die negativen Träger (Elektronen) Leitungshindernisse sind, zeigt folgender Versuch (*37*):

Läßt man kurze Zeit einen Primärstrom fließen, schaltet dann das äußere Feld ab und belichtet erneut mit der gleichen Wellenlänge, so fließt der Strom in umgekehrter Richtung. Die quantitative Untersuchung zeigt dabei, daß die Bewegung *kleiner* Elektrizitätsmengen im Primärstrom völlig reversibel ist. Erst nach Überschreitung einer gewissen Ladungsdichte an der Elektrode erfolgt (genau wie in § 18 bei $CaCO_3$) Ladungsdurchtritt. Der Versuch lehrt aber noch mehr. Man wird aus ihm schließen müssen, daß der Ersatz der abgewanderten Elektronen nicht unmittelbar aus der Kathode stammt, sondern durch Verlagerung des Ortes der positiven Restladungen bis zur Elektrode zustande kommt, so daß zunächst an beiden Elektroden entgegengesetzt gleiche Ladungen auftreten. Nach Abschaltung des äußeren Feldes bleibt daher ein entgegengesetztes Potentialgefälle im Innern. Wird jetzt erneut belichtet, so wandern so lange Elektronen zur *früheren* Kathode und verlagern sich positive Restladungen so lange zur *früheren* Anode, bis die dortigen Ladungen ausgeglichen sind. Das Ergebnis dieses Rückstromes ist also anders als beim $CaCO_3$ ein völliges Verschwinden der flächenhaften Raumladungen.

Entsprechend der hohen Isolationsfähigkeit im Dunkeln, kann man, beispielsweise in Zinkblende, Gegenspannungen von weit über 1000 Volt hervorrufen, so daß bei erneuter Belichtung in einem durch etwa 1000Volt erzeugten elektrischen Feld ein Strom zunächst entgegen den äußeren 1000 Volt fließt, ganz ähnlich wie früher am $CaCO_3$ besprochen.

Bei Stoffen mit besonders hoher Isolationsfähigkeit, wie Diamant, lassen sich die zwei Vorgänge der Abwanderung negativer Elektronen und der Verlagerung der Restladungen vorzüglich getrennt beobachten, da die Verlagerung ohne äußere Nachhilfe erst nach langer Zeit erfolgt. Belichtet man daher nur mit einer trägerbildenden („erregenden") Wellenlänge, so beobachtet man eine bestimmte Elektrizitätsmenge E,

belichtet man darauf kräftig mit einer langwelligen, die Verlagerung fördernden Wellenlänge, die selbst *keine* Träger bildet, so erhält man noch einmal dieselbe Elektrizitätsmenge E. Wiederholungen der Belichtung sind dagegen unwirksam. Belichtet man gleichzeitig mit beiden Wellenlängen, so beobachtet man sofort die doppelte Elektrizitätsmenge $2E$. Bei Stoffen etwas geringerer Isolationsfähigkeit, bspw. bei Zinkblende, lassen sich noch etwa 20% des Verlagerungsstromes fassen, bei Zinnober folgt er der Abwanderung der Elektronen schon zu schnell.

Die engen Beziehungen zu den Phosphoreszenzvorgängen (*23—26, 55, 56*) mögen hier nur erwähnt werden; eine Darstellung müßte den Rahmen dieser Übersicht stark überschreiten.

Unklar ist noch die Bedeutung der Feldstärke und Sättigungsspannung. Sie scheint keineswegs in dieser Höhe für den Leitungsvorgang selbst erforderlich zu sein, sondern ist vielleicht bei der Trägerbildung durch das Licht nötig. Dafür spricht wenigstens der Zusammenhang mit den optischen Konstanten. Ob ein nennenswertes Feld nötig ist, um Elektronen durch ein ideales Kristallgitter zu treiben, und ob für diese Wanderung das Ohmsche Gesetz gilt, werden weitere Versuche lehren. Daß die Spannung nicht gegen eine Wiedervereinigung der Träger auf ihrem Wege durch das Kristallgitter zu wirken hat, folgt aus der Unabhängigkeit der Stromspannungskurve von der Lichtintensität. Auch hier besteht ein Unterschied gegenüber den sonst so ähnlichen Erscheinungen der Ionisation in dichten Gasen. Gerade die Aufklärung dieser Frage, ob ein ideales Kristallgitter, einerlei ob Ionen- oder Molekülgitter, von Elektronen frei durchlaufen werden kann, wird von hervorragender Bedeutung für das Verständnis der metallischen Leitung werden können. Man wird dabei sowohl Atomdurchquerungen, wie sie für langsame Elektronen vom Argon her bekannt sind, wie ständige Reflexionen ins Auge fassen müssen. Die andere Möglichkeit ist ein Weiterreichen der Elektronen von Atom zu Atom, indem das Elektron von einer äußeren Quantenbahn des einen zu einer entsprechenden des nächsten übergeht; man würde dann als notwendige Bedingung für eine solche Möglichkeit die große Verschieblichkeit der Elektronenhülle (hoher Brechungsindex) anzusehen haben. In diesem zweiten Fall wären dann die in § 35 behandelten Vorgänge in Kristallen mit Beimengungen von den bisherigen völlig wesensverschieden.

§ 32. Von den bisher besprochenen verhältnismäßig übersichtlichen Vorgängen bei der Trägerbildung *ohne* Rückwirkung auf das Gitter (Primärstrom) gehen wir jetzt über zu den viel verwickelteren Erscheinungen bei gleichzeitig hervorgerufener selbständiger Leitung (Sekundärstrom).

Steigert man beispielsweise an Zinkblende die Lichtdichte bei einer Spannung, die nahe oder über der Sättigungsspannung liegt, so tritt eine starke Auflockerung des Gitters ein. Es werden eben dann gleich-

zeitig an vielen, auch benachbarten Stellen im Gitter durch Elektronenabwanderung vorübergehend Bindungen zerstört und geschwächt sein. So beginnt im elektrischen Feld auch eine *Ionen*wanderung und dadurch immer weitergehende Auflockerung. In der Elektrizitätsbewegung tritt zu dem von primär abgespaltenen Elektronen und ihrem Ersatz herrührenden Anteil, der bei konstanter Lichtintensität konstant bleibt, ein zeitlich anwachsender und unter Umständen ein hohes Vielfaches des ersten betragender Anteil, der auf mittelbar selbständiger Leitung beruht. Nach Ausschaltung der Belichtung ist der primäre Anteil sofort Null, dagegen dauert sowohl die Abwanderung der schwer beweglichen aus dem Gitterverband gerissenen Ionen, als auch die Gitterauflockerung selbst noch geraume Zeit (bei vielen Stoffen Minuten) an. Erst allmählich stellt sich das normale Kristallgitter und damit die Isolation oder ursprüngliche Leitfähigkeit wieder her.

Man beobachtet diese Sekundärströme um so ausgesprochener, je geringer die Isolationsfähigkeit des Stoffes im Dunkeln ist. Einleuchtend ist, daß die Verhältnisse ganz besonders unübersichtlich werden, wenn schon eine merkliche Dunkelleitfähigkeit vorhanden ist, wie bei den von COBLENTZ untersuchten Sulfiden des Antimon, Molybdän und Silber oder beim grauen Selen. Bei diesen Stoffen hat sich daher ein Primärstrom noch nicht isolieren lassen.

§ 33. Als allgemeine Eigenschaften des Sekundärstromes mit oder ohne Überlagerung durch Dunkelleitung lassen sich folgende anführen:

1. Er setzt bei Belichtung träge ein und erreicht erst nach Sekunden oder Minuten einen Höchstwert, mitunter folgt dann wieder eine Abnahme. Ebenso träge klingt er nach Schluß der Belichtung wieder ab. Die Trägheit wächst meist mit abnehmender Lichtintensität und zunehmender Wellenlänge.

2. Er wächst anfänglich rascher als die Spannung, folgt dagegen bei höheren Spannungen vielfach dem Ohmschen Gesetz. Sättigung wird nicht erreicht. Die anfängliche Überproportionalität zur Spannung ist um so ausgesprochener, je höher die Lichtdichte.

3. Er ist der Lichtintensität *nicht* proportional; im allgemeinen nimmt er langsamer zu. Die unter 2. angegebene Wirkung der Lichtdichte kann anfängliche Überproportionalität verursachen.

4. Der Sekundärstrom kann ein Vielfaches des für den Primärstrom gültigen Grenzwertes betragen. Zumal in Gebieten starker optischer Absorption und bei Belichtung $\perp$ zur Richtung des elektrischen Feldes können wegen 2. noch merkliche Sekundärströme beobachtet werden, während Primärstrom so gut wie ganz fehlt.

5. Die spektrale Verteilung ist keineswegs wie beim Primärstrom durch die optischen Konstanten des Stoffes eindeutig bestimmt, sondern hängt in vielfältiger gegenseitiger Verknüpfung von Spannung, Lichtdichte, Belichtungsdauer, Feldrichtung, Temperatur usw. ab.

Während die Elektronenwanderung im Primärstrom durch zahlreiche Kristallgrenzen bis zum Verschwinden beeinträchtigt wird, ist die Ionenwanderung des Sekundärstromes oft auch in feinkristallinen Aggregaten deutlich zu beobachten. Wie in § 14 gezeigt wurde, sind selbst polierte Grenzflächen für *Ionen* unter Umständen leicht durchschreitbar. In anderen Fällen sind allerdings solche Grenzen Hindernisse auch für Ionen, vgl. Kalkspat, und überdies soll nicht behauptet werden, daß Sekundärstrom *stets* von Ionen getragen wird. Wir finden daher in manchen Fällen Sekundärstrom in mikrokristallinen Schichten, z. B. in vielen Halogensalzen, in anderen hingegen, z. B. vielen Sulfiden, keine Andeutung mehr davon, obwohl der *einheitliche* Kristall ausgesprochene lichtelektrische Leitfähigkeit zeigt.

Es liegt auf der Hand, daß in einen derartigen Wirrwarr Ordnung zu bringen, so gut wie ausgeschlossen ist. Die vielen Formeln und Ansätze, die die eine oder andere der obigen Gesetzmäßigkeiten darstellen sollen, gehen von viel zu einfachen Voraussetzungen aus und sind daher so gut wie wertlos. Wir halten es ebenso für physikalisch bedeutungslos, wenn in üblicher Weise in einem Spektrum gleicher auffallender Energie, oder bei gleicher Belichtungsdauer, oder bei gleichem Dunkelstrom bei verschiedener Temperatur gemessen wird, da dabei jedesmal eine *ganze Reihe* von Einflüssen gleichzeitig geändert wird. Die so gemessenen Größen sind keineswegs vergleichbar. Auch die viel gebrauchte Definition der Lichtempfindlichkeit als prozentische Widerstandsänderung hat nur technische, aber nicht die mindeste physikalische Bedeutung. Man wird vielmehr zu allererst einmal die Grundlage der Sekundärströme, den Primärstrom, herauszuschälen haben, und das wird am ersten bei tiefen Temperaturen gelingen, bei denen die Dunkelleitung verschwindend geworden ist. Dann sind ferner niedrige Spannungen, Stromdichten und Belichtungszeiten zu empfehlen. Das bisher beliebte Verfahren, bei tiefen Temperaturen die Spannung so zu steigern, daß wieder ein gleicher Dunkelstrom fließt wie bei den Untersuchungen bei Zimmertemperatur, dürfte hier gerade eine Aufklärung verhindert haben. Es erscheint unter diesen Umständen zwecklos, auf die vielen Einzelbeobachtungen einzugehen und alle Erscheinungen deuten zu wollen, die sich in dem Coblentzschen Beobachtungsmaterial in reicher Fülle finden.

Man hat vielfach Modifikationsänderungen zur Erklärung dieser und jener Erscheinung herangezogen, hat reversible photochemische Gleichgewichte angenommen, — möglich ist so etwas durchaus; besonders wenn bei einer Belichtung die spektrale Verteilung sich ändert, ist ein Modifikationswechsel zweifellos die naheliegendste Erklärung; es ist jedoch festzustellen, daß ein einwandfreier Nachweis einer solchen noch aussteht.

§ 34. Außerordentlich unterschätzt ist vielfach der Einfluß von Verunreinigungen, wie sie an natürlichen Mineralien eigentlich die Regel

sind. Ihr Einfluß kann doppelt sein; einmal wirken sie als Leitungshindernis für abgespaltene Elektronen, so daß nur ein Bruchteil des Primärstromes zur Beobachtung gelangt; zum anderen beeinflussen sie die Lichtabsorption. In durchsichtigen Kristallen findet man die Beimengungen vielfach in Flecken und Streifen lokalisiert, die sich optisch durch verstärkte Absorption auszeichnen. Besonders schön sind solche gelbe, rötliche, ja bräunlich-schwärzliche Stellen in mineralischer Zinkblende erkennbar, während reine Zinkblende in 1 mm dicker Schicht noch das Ultraviolett bis 345 $m\mu$ durchläßt und völlig farblos erscheint. Hier erweisen sich nun nur die farblosen Stellen lichtempfindlich, während Belichtung der gefärbten trotz vielfach stärkerer Absorption für alle Wellenlängen wirkungslos ist. Dies Verhalten entspricht so völlig der von COBLENTZ beschriebenen Lokalisation der Lichtempfindlichkeit am MoS_2 usw. auf einzelne Flecken, daß kein Grund besteht, an der Identität beider Erscheinungen zu zweifeln. Eine optische Untersuchung der unempfindlichen Teile des MoS_2 usw. im Ultrarot würde zweifellos starke Verunreinigungen feststellen. Verunreinigungen in wechselndem Betrage sind auch der Grund für die an verschiedenen Fundstücken desselben Materials so *verschiedene* Lichtempfindlichkeit, ja die oft gefundene *Un*empfindlichkeit. Unter etwa 30 von GUDDEN und POHL untersuchten Diamanten wiesen nur 5 einigermaßen normale lichtelektrische Leitung auf, entsprechend *einer erst bei 226 $m\mu$* kräftig werdenden Absorption, und von diesen 5 zeigten weitere 3 immer noch Störungen. Wenn somit sicher ist, daß zunehmende Reinheit den Effekt begünstigt, so wäre immer noch der Einwand möglich, daß es genau wie bei Fluoreszenz und Phosphoreszenz ein Konzentrationsoptimum gewisser Beimengungen gibt, so daß völlig reine Stoffe keine lichtelektrische Leitung mehr zeigen würden. Auch diese Möglichkeit scheidet aber aus:

1. Findet man sämtliche aus reinen Ausgangsstoffen künstlich hergestellten Kristalle mit einem Brechungsindex für lange Wellen > 2 lichtelektrisch leitend; der Brechungsindex wird aber selbst von einigen Prozent Beimengungen erst in der 2.—3. Dezimale beeinflußt.

2. Ist die Absorption, für die das Quantenäquivalent (Punkt 7 in § 30) in der Leitung bestätigt wurde, stets ausgesprochen die langwellige Kante der *konstitutionellen Absorptionsbande* des betreffenden Stoffes, und nicht etwa die Absorption einer Beimengung.

Dabei ist es sehr wohl möglich, daß *auch* Beimengungen entsprechend ihrer Lichtabsorption Elektronenabspaltung ermöglichen; solche Fälle haben wir bei den Phosphoren. Im übrigen dürfen wir aber daran festhalten, daß in *allen* schlecht oder gar nicht leitenden Stoffen mit hoher Elektronenverschieblichkeit durch Lichtabsorption Elektronen abgespalten werden und das Kristallgitter durchlaufen.

Manche Anzeichen bestehen dafür, daß in Kristallen kleiner Elektronenverschieblichkeit statt der Elektronen Ionen gelockert werden

können, die dann ganz langsam herauswandern und so in sehr geringem *Absolut*betrage eine Leitfähigkeitserhöhung hervorrufen. In Isolatoren kann sie immerhin im Verhältnis zur Dunkelleitung erheblich sein (*52, 53, 62*). So deutet Joffé (*46*) die Wirkung von ultraviolettem oder Röntgenlicht auf Kalkspat, Quarz, Steinsalz usw. Hier liegt aber noch zu geringes Beobachtungsmaterial vor.

§ 35. Viel wichtiger ist aber der letzte Fall der lichtelektrischen Leitfähigkeit, bei dem die vom Licht ausgelösten Elektrizitätsträger nicht dem Gitter selbst, sondern eingesprengten Fremdatomen oder Molekülgruppen entstammen. Die Erscheinung finden wir bei so gut wie allen isolierenden Kristallen mit kolloidalen Beimengungen meist ultramikroskopischer Größe, und zwar bis herab zu den kleinsten Brechungsindizes. Farbiger Flußspat, Sylvin und Steinsalz, die verschiedenen farbigen Quarzvarietäten usw. zeigen im elektrischen Feld bei intensiver Belichtung elektrometrisch nachweisbare Elektrizitätsverschiebungen. Es ist einerlei, ob etwa beim Steinsalz natürliches blaues, oder mit Na-Dampf additiv, oder durch Kathodenstrahlen subtraktiv oder mit Röntgenlicht gelblich verfärbtes oder durch Elektrolyse (§ 4) violett gewordenes Salz verwendet wird. Sehr eingehend hat W. C. Röntgen (*53*) die Erscheinung untersucht, dann hat Bingel (*4*) versucht, die von Gudden und Pohl entwickelten Verfahren auf diesen Fall anzuwenden; volle Aufklärung steht noch aus. Andeutung von Sättigung konnte bisher auch in Feldstärken von 50 000 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ nicht erhalten werden. Anderseits besteht genaue Proportionalität zur Lichtintensität und Trägheitslosigkeit, und ferner setzt sich die bei Gesamtbelichtung beobachtete Elektrizitätsmenge additiv aus den bei Teilbelichtung erhaltenen zusammen. Es hat also den Anschein, als ob ein primärer Prozeß zugrunde liegt. Es wird wichtig sein nachzuweisen, ob wir in all diesen Fällen nichts anderes haben als eine gewöhnliche lichtelektrische Oberflächenwirkung an eingesprengten Fremdteilchen, wobei die abgespaltenen Elektronen je nach dem Grad der Gitterstörung mehr oder minder weit im Kristall zu laufen vermögen. Aus den Bingelschen Messungen folgt, daß die Ladungen sich keineswegs nur um molekulare Strecken, aber ebensowenig durch die gesamte Kristalldicke hindurch bewegen. Mit einer derartigen Auffassung sind auch die beobachteten Gegenfelder verträglich.

In diesen Zusammenhang gehören auch Leitungsvorgänge bei Thermolumineszenz. Zahlreiche Mineralien mit geringen Beimengungen (Flußspate, Kalkspate, Quarze usw.) leuchten beim Erwärmen vorübergehend. Es handelt sich dabei um Abklingung von Phosphoren. Während der Abklingung sind Elektrizitätsträger beweglich und rufen eine vorübergehend erhöhte Leitfähigkeit hervor. Diese Vorgänge sind von Mackay (*49*) untersucht worden.

§ 36. Die unselbständige Leitung hat eine erhebliche praktische Bedeutung, wie vom Selen her bekannt ist. Es wird darauf ankommen, die neugewonnenen Erkenntnisse nutzbar zu machen. Wenn es gelingen wird, große reine Kristalle von Stoffen mit hohem optischen Brechungsindex künstlich herzustellen, so werden wir über Photometer oder Lichtempfänger verfügen, die wegen ihrer strengen Energieproportionalität und Trägheitslosigkeit allen bisherigen Selen-, Molybdenit-, Antimonit- usw. Zellen erheblich überlegen sein werden; die Möglichkeit absoluter Energiemessungen, sowie das Ansprechen dieser Kristalle ausschließlich auf enge Spektralbereiche überall zwischen etwa 0,2 und 2 μ wird derartigen Anwendungen der unselbständigen Leitung in Kristallen eine vielfältige Verwendung in Technik und Wissenschaft sichern.

Neben dieser praktischen Seite ist die rein wissenschaftliche nicht zu vergessen. Gerade der Umweg über die Elektronenleitung in lichtelektrischen Leitern bietet zur Zeit die Hoffnung, dem alten Rätsel der metallischen Leitung auf einem neuen Wege beizukommen.

Literatur.

1. A. BENRATH: Über die elektr. Leitf. von Salzen u. Salzgemischen. Zeitschr. f. physikal. Chem. **64**, 693, 1908 und **77**, 257, 1911.
2. W. BILTZ: Notiz über den Temperaturkoeff. des elektr. Leitvermögens. Zeitschr. f. anorg. Chem. **133**, 306, 1924.
3. — Ebenda 312: Über Schmelzelektrolyte, Bornsche Gitterkräfte u. die Konstitution der Salze.
4. J. BINGEL: Über lichtelektrische Wirkung in Steinsalzkristallen. Zeitschr. f. Physik **21**, 229, 1924.
5. G. BRUNI u. G. SCARPA: Rend. della R. Accad. dei Lincei **22**, 438, 1913. Studii sull' elettrolisi di composti cristallini. I. Joduro d'argento.
6. T. W. CASE: Phys. Review **9**, 305, 1917. Notes on the change of restistance of certain substances in light.
7. — Ebenda. „Thalofide Cell" A new photoelektric substance. **15**, 289, 1920.
8. W. W. COBLENTZ: Photoelectric Sensitivity of Bismuthinite and various other Substances. Bull. Bur. of Stand. **14**, 591, 1919.
9. — und H. KAHLER: Some optical and photoelectric properties of molydenite. Scient. Pap. Bur. of Stand. **15**, 121, 1919, Nr. 338.
10. — — Spectral photoelectric sensitivity of silver sulphide and several other substances. Ibid. 231, 1919, Nr. 344.
11. — Spectrophotoelectric sensitivity of thalofide. Ibid. **16**, 253, 1920, Nr. 380.
12. — Positive and negative photoelectrical properties of molybdenite and several other substances. Ibid. 595, 1920, Nr. 398.
13. — The effect of crystal structure upon photoelectrical sensitivity. Phys. Review **19**, 532, 1920.
14. — Some general characteristics of spectrophotoelectrical conduction in solids. Journ. Opt. Soc. Americ. **4**, 249, 1920.
15. — Some Observations on the transformation of thermal radiant energy into electric current in molybdenite. Journ. Wash. Ac. of Science **12**, 411, 1922.

16. W. W. Coblentz: Some new photoelectrical and thermoelectrical properties. Phys. Review **21**, 214, 1923.
17. — Spectrophotoelectrical sensitivity of proustite. Scient. Pap. Bur of Stand. **17**, 177, 1921, Nr. 412.
18. — Spectrophotoelectrical sensitivity of argentite (Ag_2S). Ibid. **18**, 265, 1922, Nr. 446.
19. — und J. F. Eckford: Spectrophotoelectrical sensitivity of Bournonite and Pyrargyrite. Ibid. 353, 1922, Nr. 451.
20. — — Spectrophotoelectrical sensitivity of some halide salts of thallium lead and silver. Ibid. 489, 1922, no. 456.
21. — Various photoelectrical investigations. Ibid. 586, 1922, Nr. 452.
22. P. H. Geiger: Spectrophotoelectrical effects in Argentite. The production of an electromotive force by illumination. Phys. Review **22**, 461, 1923.
23. B. Gudden und R. Pohl: Lichtelektrische Beobachtungen an Zinksulfiden. Zeitschr. f. Physik **2**, 181, 1920.
24. — — Lichtelektrische Leitfähigkeit u. Phosphorescenz. Ebenda **3**, 98, 1920.
25. — — Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinksulfidphosphoren. Ebenda **4**, 206, 1920.
26. — — Über lichtelektrische Leitfähigkeit bei Anregung und Lichtemission von Phosphoren. Ebenda **21**, 1, 1924.
27. — — Lichtelektrische Beobachtungen an isolierenden Metallsulfiden. Ebenda **2**, 361, 1920.
28. — — Über lichtelektr. Leitfähigkeit von Diamanten. Ebenda **3**, 123, 1920.
29. — — Über lichtelektr. Leitfähigkeit von Zinkblende. Ebenda **5**, 176, 1921.
30. — — Über den zeitlichen Anstieg der lichtelektrischen Leitfähigkeit. Ebenda **6**, 248, 1921.
31. — — Über den Mechanismus der lichtelektr. Leitfähigkeit. Ebenda **7**, 65, 1921.
32. — — Über lichtelektr. Leitfähigkeit. Physikal. Zeitschr. **22**, 529, 1921.
33. — — Zur lichtelektr. Leitfähigkeit des Diamanten. Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 199, 1922.
34. — — Lichtelektr. Leitfähigkeit in weiterem Zusammenhang. Physikal. Zeitschr. **23**, 417, 1922.
35. — — Lichtelektr. Leitung und chemische Bindung. Zeitschr. f. Phys. **16**, 42, 1923.
36. — — Neuere Beobachtungen über den Zusammenhang elektrischer u. optischer Erscheinungen. Die Naturwissenschaften **11**, 348, 1923.
37. — — Über lichtelektrische Wirkung und Leitung in Kristallen. Zeitschr. f. Physik **16**, 170, 1923.
38. — — Das Quantenäquivalent bei der lichtelektr. Leitung. Ebenda **17**, 331, 1923.
39. — — Zur lichtelektr. Leitfähigkeit des Zinnobers. Ebenda **18**, 199, 1923.
40. F. Haber und St. Tollutzko: Über die Reduktion der gebundenen festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochem. Veränderungen bei festen Stoffen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 407, 1904.
41. W. Heintze: Über lichtelektr. Leitfähigkeit von Cerussit u. Senarmontit. Zeitschr. f. Physik **15**, 339, 1923.
42. G. v. Hevesy: Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. Danske Videnskabernes Selskab Meddelser III, 13, 1921.
43. — Über Materietransport in Kristall und Kristallit. Zeitschr. f. Physik **10**, 80, 1922.

44. G. v. HEVESY: Über den Zusammenhang zwischen Elektrizitätsleitung und Wärmeleitung in elektrolyt. leitenden Kristallen. Ebenda. **10**, 84, 1922.
45. — Über die Auflockerung von Kristallgittern. Zeitschr. f. physikal. Chem. **101**, 337, 1922.
46. A. JOFFÉ: Elektrizitätsdurchgang durch Kristalle. Ann. d. Physik **72**, 461, 1923.
47. F. KAEMPF: Über den Mechanismus der lichtelektr. Leitfähigkeit. Ebenda **23**, 463, 1921; Physikal. Zeitschr. **23**, 420, 1922.
47a. M. LE BLANC und M. KRÖGER: Die Wanderung der Ionen in festen Elektrolyten. Zeitschr. f. Elektrochem. **30**, 253, 1924.
48. M. LEVI: On photoelectric Conductivity of Diamond and other Fluorescent Crystals. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada 16 Sect. III 241, 1922.
49. C. A. MACKAY: The effect of thermoluminiscence on electrical conductivity. Ibid. **15** Sect. III, 95, 1921.
49a. K. PETERS: Über eine Bestätigung des Faradayschen Gesetzes an Lithiumhydrid. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **131**, 140, 1923.
50. A. H. PFUND: The light sensitiviness of Copper oxide. Phys. Review. **7**, 269, 1916.
51. F. v. RAUTENFELD: Zur Elektrizitätsleitung in Kristallen. Ann. **72**, 617, 1923.
52. W. C. RÖNTGEN: Über die Leitung der Elektrizität in Kalkspat und über den Einfluß der X-Strahlen darauf. Sitzber. d. bayr. Akad. d. Wiss. München, Mathem.-physik. Kl. 1907.
53. — Über die Elektrizitätsleitung in einigen Kristallen und über den Einfluß einer Bestrahlung darauf. Ann. **64**, 1, 1921.
54. H. ROSE: Über die lichtelektr. Leitfähigkeit des Zinnobers. Zeitschr. f. Physik **6**, 174, 1921.
55. E. RUPP: Leitfähigkeitserregung bei Hitzeaustreiben der Phosphore. Ann. d. Physik **70**, 391, 1923.
56. — Leitfähigkeitsänderung der Phosphore durch Kathodenstrahlen. Ebenda **73**, 127, 1924.
57. E. RYSCHKEWITSCH: Elektrische Leitfähigkeit des Graphits. Zeitschr. f. Elektrochem. **29**, 474, 1923.
58. W. SCHOTTKY: Über kalte und warme Elektronenentladungen. Zeitschr. f. Physik **14**, 63, 1923.
59. v. SEELEN: Elektrizitätsleitung in Steinsalz. Göttinger Diss. (noch nicht veröffentlicht).
60. H. HORTON SHELDON und P. H. GEIGER: The production of an E.M.F. on closed circuit by a light effect on argentite. Proc. of the nat. acad. Americ. **8**, 161, 1922.
61. F. STREINTZ und A. WESELY: Über unipolare Leitung an Kristallen. Physikal. Zeitschr. **21**, 42, 316, 367, 1920.
62. K. SZLENKER: Über den elektr. Widerstand des Kalkspates bei Wechselstrom. Münchener Dissert. 1913.
63. C. TUBANDT: Überführung und Wanderung der Ionen in einheitlichen festen Elektrolyten. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **115**, 105, 1920.
64. — und E. LORENZ: Zeitschr. f. physikal. Chem. **87**, 560, 1914.
65. — und S. EGGERT: Nachweis der exakten Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse fester Schwermetallsalze. Zeitschr. f. anorg. Chem. **110**, 196, 1920.
66. — — Das elektr. Leitvermögen von festen Schwefelsilber-Silbergemischen. Ebenda **117**, 48, 1921.
67. — — und G. SCHIBBE: Über das elektrische Leitvermögen des Schwefelsilbers und Kupfersulfürs. Ebenda 1, 1921.

68. C. Tubandt und G. Eschenhagen: Über das Verhalten der Photohaloide im elektrischen Gleichstrom. Zeitschr. f. physikal. Chem. **100,** 489, 1922.

68a. — und H. Reinhold: Über die Wirkung geringer Zusätze auf das elektr. Leitvermögen fester Salze. Zeitschr. f. Elektrochem. **29.** 313, 1923.

69. G. Vészi: Elektrizitätsleitung in Kristallen. Göttinger Diss. (noch nicht veröffentlicht).

70. M. Volmer: Photochem. Empfindlichkeit und lichtelektr. Leitfähigkeit. Zeitschr. f. Elektrochem. **21,** 113, 1915.

71. — Die Abhängigkeit des lichtelek. Leitvermögens von der Wellenlänge (HgJ_2 rot, J). Zeitschr. f. wiss. Phot. **16,** 152, 1917.

72. A. T. Waterman: The electrical conductivity of molybdenite. Phys. Review **21,** 540, 1923.

73. O. Weigel: Über einige physikal. Eigenschaften des Carborunds. Gött. Nachr., Math.-physik. Kl. 1915, S. 299

74. — Die Elektrizitätsleitung in den Zeolithen. Zeitschr. f. Krist. **58,** 183, 1923.

75. H. Zahn: Über Gleichrichtereffekt an belichteten Zinkblendekristallen. Zeitschr. f. Physik **8,** 382, 1922.

Der Zusammenhang zwischen β- und γ-Strahlen.

Von **Lise Meitner**, Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen.

Zwanzig Jahre sind verflossen, seit RUTHERFORD und SODDY ihre Zerfallstheorie der radioaktiven Elemente aufgestellt haben. Diese seinerzeit außerordentlich kühne Hypothese, daß ein Atom sich unter Abspaltung eines α-Strahles (= Heliumkern) oder β-Strahls (= Elektron) in ein neues Atom umwandelt, hat nicht nur die gesamten Erscheinungen der Radioaktivität unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht, sondern auch in ihren Auswirkungen zu der so erfolgreichen modernen Atomtheorie geführt.

Eines der schönsten Ergebnisse dieser Theorie ist wohl die Bohrsche Herleitung der Periodizität der Elemente aus den Anordnungen der äußeren Elektronen, die durch die röntgenspektroskopischen Messungen von SIEGBAHN und seiner Schule und in neuester Zeit vor allem durch D. COSTER eine außerordentlich überzeugende Stütze erhalten hat. Wenn auch vieles in diesen Vorstellungen vom Aufbau der Materie noch einen rein qualitativen Charakter trägt, so kann doch kaum ein Zweifel darüber herrschen, daß der eingeschlagene Weg der richtige ist und daß wir im Prinzip die Anordnung der Elektronen in der Elektronenhülle für alle 92 Elemente kennen.

Weit weniger günstig steht es um unsere Kenntnis der Atomkerne. Es ist einleuchtend, daß uns über den Bau der Atomkerne nur Prozesse aufklären können, die im Kern selbst verlaufen. Und gegenüber der großen Mannigfaltigkeit bekannter chemischer und physikalischer Vorgänge, die sich in der äußeren Elektronenhülle abspielen, verfügen wir nur über zwei uns zugängliche Kernvorgänge; nämlich über die spontanen radioaktiven Zerfallserscheinungen und über die, zuerst von RUTHERFORD und seinen Schülern erzielte, künstliche Zertrümmerung mancher Atomkerne.

Die wichtigste Erkenntnis, die wir aus diesen beiden Prozessen gewonnen haben, liegt in der Aussage, daß die komplizierteren Kerne jedenfalls aus Wasserstoffkernen, Heliumkernen und Elektronen aufgebaut sein müssen, wobei der Heliumkern selbst vermutlich nur eine besonders stabile Verbindung von vier Wasserstoffkernen und zwei Elektronen

darstellt. Im letzten Grunde sind also die elementaren Bausteine der Atomkerne die einfach positiv geladenen Wasserstoffkerne und die einfach negativ geladenen Elektronen. Die positive Kernladung oder Ordnungszahl jedes Atoms ist gegeben durch den Überschuß der positiven über die negativen Kernbestandteile. Entfernung positiv geladener Kernteilchen wie etwa die Aussendung eines doppelt positiv geladenen α-Teilchens erniedrigt die Kernladung, Ausstoßung eines Elektrons in Form eines β-Teilchens erhöht die Ordnungszahl entsprechend. Im ersteren Fall entsteht also durch Abspaltung des α-Strahls ein im periodischen System um zwei Einheiten weiter links stehendes Element, im letzteren Fall ein um eine Einheit weiter nach rechts stehendes Element. Ich werde im folgenden nur die spontanen radioaktiven Prozesse behandeln, und zwar von dem speziellen Gesichtspunkt aus, was für Beziehungen die eine radioaktive Umwandlung einleitende Strahlenemission zu dem sich umwandelnden Atomkern aufweist und besonders welche Bedeutung dabei den γ-Strahlen zukommt.

Die Umwandlung radioaktiver Elemente erfolgt unter Aussendung entweder von α- oder von β-Strahlen. Die dritte Strahlenart, die γ-Strahlen, im Wesen identisch mit Röntgenstrahlen, tritt nur als Begleiterscheinung, und zwar meistens bei β-Strahlenumwandlungen auf, ohne für die Art der Umbildung des Atoms in ein neues irgendwie maßgebend zu sein. Der Elementencharakter des entstehenden Atoms ist eindeutig bestimmt durch die Natur des zerfallenden Atoms und die Art der von ihm ausgesandten Korpuskularstrahlung, α- oder β-Strahlung. Da im folgenden davon wiederholt Gebrauch gemacht werden muß, soll hier die Umwandlungsreihe des Radiums unter Angabe der Strahlenart und der zu den einzelnen Substanzen zugehörigen Ordnungszahl angeschrieben werden:

88	86	84	82	83	84	82	83	84	82
Ra^{α}	Em^{α}	RaA^{α}	RaB^{β}	RaC^{β}	RaC'^{α}	RaD^{β}	RaE^{β}	RaF^{α}	Pb.

Die Erscheinungen bei der α-Strahlenemission sind verhältnismäßig einfache. Alle α-Strahlen einer und derselben Substanz besitzen die gleiche Geschwindigkeit und daher die gleiche Energie, α-Strahlen verschiedener Substanzen besitzen verschiedene Energie. Die Energie eines α-Teilchens ist also eine charakteristische Konstante des Atomkerns, aus dem das Teilchen stammt.

So besitzt jedes von einem Radiumatom ausgesandte α-Teilchen eine Geschwindigkeit von $1{,}5 \cdot 10^9$ cm/sek entsprechend einer Energie von $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ Erg, jeder von RaC' stammende α-Strahl eine Geschwindigkeit von $1{,}92 \cdot 10^9$ cm/sek, entsprechend $1{,}22 \cdot 10^{-5}$ Erg Energie usw. Es besteht auch eine einfache, experimentell gefundene Beziehung zwischen der mittleren Lebensdauer des Atoms und der Geschwindigkeit der von ihm ausgesandten α-Strahlen. Je kleiner die mittlere Lebens-

dauer um so größer die Geschwindigkeit des emittierten Strahls. Alle Versuche, diese Tatsache theoretisch zu deuten, haben bisher nicht zu einem befriedigenden Resultat geführt. Die große Schwierigkeit ist, daß es sich dabei um statistische Prozesse handelt. Beispielsweise zerfällt bei einem Element wie Radium, das eine mittlere Lebensdauer von 2500 Jahren besitzt, das eine Radiumatom unmittelbar nach seiner Entstehung aus seiner Muttersubstanz, dem Ionium, ein anderes Radiumatom wird nach Tagen oder Jahren zerfallen, ein drittes mag viele tausend Jahre leben; trotzdem werden alle diese Radiumatome bei ihrer Umwandlung α-Strahlen genau gleicher Geschwindigkeit aussenden.

Da das α-Teilchen positiv geladen ist, muß es, sobald es sich vom Kern abgelöst hat, durch dessen positive Ladung abgestoßen werden und es ist naheliegend, seine Geschwindigkeit dieser Abstoßung zuzuschreiben. Dann kann man unter Zugrundelegung des Coulombschen Gesetzes, wenn man den Kern als punktförmige Ladung betrachtet, ausrechnen, in welcher Entfernung vom Kern der α-Strahl die Geschwindigkeit Null gehabt haben muß, wenn er außerhalb des Atoms die wirklich beobachtete Geschwindigkeit besitzen soll. Man gelangt bei solchen Rechnungen zu Entfernungen von 10^{-12} cm Größenordnung, also zu Entfernungen, die mit unseren Vorstellungen über die Dimensionen der Kerne in guter Übereinstimmung stehen; aber man kann hieraus höchstens den Schluß ziehen, daß der α-Strahl seine Geschwindigkeit ganz oder zum größten Teil der Abstoßung des restlichen Atomkerns verdankt; man kann aber nichts über die wirkliche Entfernung vom Kern, aus der er stammt, aussagen. Denn da ja das α-Teilchen ursprünglich ein Teil des Kerns ist, ist es sicher nicht statthaft den Kern als Punktladung aufzufassen und es scheint sogar aus manchen Gründen zweifelhaft, ob bei so geringen Entfernungen überhaupt das Coulombsche Gesetz noch gilt.

Bei den β-Strahlen liegen die Verhältnisse im allgemeinen komplizierter. Es ist seit langem bekannt gewesen, daß im Gegensatz zu den α-Strahlen die β-Strahlen einer und derselben Substanz durchaus nicht alle die gleiche Geschwindigkeit besitzen, sondern daß eine ganze Reihe verschiedener Geschwindigkeitsgruppen auftreten kann. So besitzt RaB etwa 30, RaC über 40 solcher Geschwindigkeitsgruppen, die sich beim letzteren von $v = 38\%$ Lichtgeschwindigkeit bis nahe an die Lichtgeschwindigkeit hin erstrecken. Die Zerlegung der β-Strahlen in ihre einzelnen Geschwindigkeitsgruppen erfolgt bekanntlich durch ein Magnetfeld. Da die β-Strahlen schnell bewegte negativ geladene Teilchen sind, werden sie, wenn sie senkrecht zur Richtung der magnetischen Kraftlinien verlaufen, infolge der Ablenkung durch das Magnetfeld Kreisbahnen senkrecht zur Feldrichtung beschreiben. Bezeichnet H die Stärke des Magnetfeldes, ϱ den Radius der Kreisbahn, v die Geschwin-

digkeit des β-Teilchens, e und m seine Ladung und Masse, so gilt die Gleichung

$$H\varrho = \frac{mv}{e} \cdot$$

Je größer also die Geschwindigkeit v, um so größer ist das Produkt $H\varrho$. Bei konstantem H werden daher die β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit in um so größeren Kreisen laufen, je größer ihre Geschwindigkeit ist. Darauf beruht eben die Zerlegung in einzelne Linien durch das Magnetfeld. Für Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit c ist noch die Abhängigkeit der Masse m von der Geschwindigkeit v zu berücksichtigen, wobei $\frac{v}{c} = \beta$ gesetzt sein soll, also

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}};$$

m_0 bedeutet dabei die Ruhemasse des Elektrons. Es ergibt sich so

$$H\varrho = \frac{m_0 c}{e \cdot \sqrt{1 - \beta^2}} \cdot \beta .$$

Für die Energie E des β-Teilchens gilt dann die bekannte relativistische Formel

$$E = m_0 c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right\} = m_0 c^2 \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{H\varrho e}{m_0 c} \right)^2} - 1 \right\},$$

wenn man die Energie in Erg rechnet.

Häufig wird statt der Energie dasjenige Potentialgefälle in Volt angegeben, bei dessen Durchlaufen das Elektron die beobachtete Energie erhalten würde. Bezeichnet man dieses Potential mit V, so muß

$$eV = E, \text{ also } V = \frac{c^2}{e/m_0} \left\{ \sqrt{1 + \left(\frac{H\varrho e}{m_0 c} \right)^2} - 1 \right\} \text{ sein.}$$

Setzt man für c, $\frac{e}{m_0}$ und m_0 die derzeit als genauest anerkannten Werte ein, und zwar

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/sek.}, \qquad \frac{e}{m_0} = 1{,}769 \cdot 10^7, \qquad m_0 = 0{,}8994 \cdot 10^{-27} \text{ g},$$

so wird

$$E = 8{,}094 \cdot 10^{-7} \left\{ \sqrt{1 + \frac{(H\varrho)^2}{2{,}876 \cdot 10^6}} - 1 \right\} \text{ Erg}$$

und

$$V = 5{,}088 \cdot 10^5 \left\{ \sqrt{1 + \frac{(H\varrho)^2}{2{,}876 \cdot 10^6}} - 1 \right\} \text{ Volt.}$$

Die für die Aufnahme der β-Strahlspektra jetzt allgemein übliche Versuchsanordnung stammt von J. DANYSZ (*6*).

Das Prinzip der Anordnung ist aus der Abb. 1 erkenntlich.

Q bezeichnet die lineare Strahlenquelle. Vertikal über dieser und parallel zu ihr befindet sich der Spalt S und in der Ebene des Spaltes die photographische Platte P. Durch einen starken Bleiblock Pb ist die photographische Platte gegen die Einwirkungen von γ-Strahlen und sekundären β-Strahlen nach Möglichkeit geschützt. Der ganze Apparat ist in einem Metallgefäß untergebracht, das sich evakuiert zwischen den Polen eines starken Elektromagneten befindet, derart, daß die Kraftlinien parallel zum Spalt verlaufen. In dem homogenen Feld beschreiben die β-Strahlen gleicher Geschwindigkeit Kreise mit demselben Radius und man erhält aus geometrischen Gründen auch bei verhältnismäßig großer Spaltbreite schmale Spaltbilder.

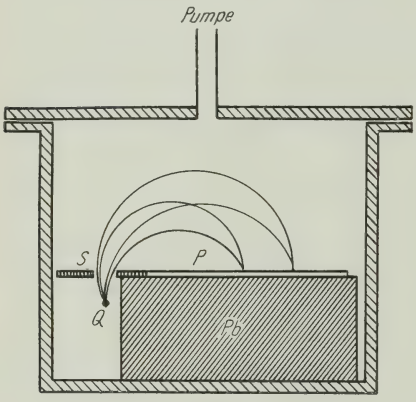


Abb. 1.

Das β-Strahlspektrum der einzelnen radioaktiven Elemente ist charakteristisch für das betreffende Element und wechselt von Substanz zu Substanz in bezug auf Geschwindigkeitsbereich und Anzahl der Linien.

Das einfachste Spektrum zeigt das Bleiisotop RaD. Es besteht aus drei Linien, deren $H\varrho$-Werte bzw. Energien in Erg und in Volt in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind (*17*).

Tabelle 1.

β-Strahlspektrum von RaD.

Name der Linie	Intensität	$H\varrho$-Werte	Energie		Ursprung
			in Erg	in Volt	
C	sehr stark	602	$0{,}497 \cdot 10^{-7}$	$0{,}312 \cdot 10^{5}$	L-Niveau
B	stark	718	$0{,}686 \cdot 10^{-7}$	$0{,}431 \cdot 10^{5}$	M- „
A	schwach	741	$0{,}739 \cdot 10^{-7}$	$0{,}465 \cdot 10^{5}$	N- „

Die nebenstehende Abb. 2 zeigt das Spektrum des RaD. Die Intensität der drei Linien ist verschieden. Am stärksten ist die langsamste β-Strahlgruppe C, die Gruppe B ist etwas, die Gruppe A viel schwächer. Der größte $H\varrho$-Wert entspricht einer Geschwindigkeit von rund 40%, der kleinste rund 34% Lichtgeschwindigkeit.

Einen verhältnismäßig einfachen Bau weist auch das Spektrum des Bleiisotops ThB auf. Es besteht aus fünf Linien, deren $H\varrho$- und Energiewerte die Tabelle 2 gibt (*17*). Es umfaßt den Geschwindigkeitsbereich von 65 bis 74% c.

Tabelle 2.

β-Strahlspektrum von ThB.

Name der Linie	Intensität	$H\varrho$-Werte	Energie		Ursprung
			in Erg	in Volt	
A	sehr stark	1385	$2{,}33 \cdot 10^{-7}$	$1{,}46 \cdot 10^{5}$	K-Niveau
B	schwach	1689	$3{,}33 \cdot 11^{-7}$	$2{,}09 \cdot 10^{5}$	K- „
C	stark	1750	$3{,}53 \cdot 11^{-7}$	$2{,}22 \cdot 10^{5}$	L- „
D	sehr schwach	1809	$3{,}74 \cdot 11^{-7}$	$2{,}35 \cdot 10^{5}$	M- „
E	„	2020	$4{,}51 \cdot 11^{-7}$	$2{,}84 \cdot 10^{5}$	L- „

Es gibt aber, wie schon erwähnt, β-strahlende Substanzen mit sehr viel linienreicheren Spektren, die sich auch über einen viel weiteren Geschwindigkeitsbereich erstrecken. Dazu gehören die Spektren des Bleiisotops RaB, des Wismutisotops RaC und des Thalliumisotops ThC″. Das β-Strahlspektrum von RaB reicht von rund 36% bis 80%, das des RaC und ThC von etwa dem gleichen Minimalwert aus bis zu Geschwindigkeiten von 98 bzw. 96% Lichtgeschwindigkeit. Am genauesten erforscht ist das β-Strahlspektrum von RaB, besonders durch die neuesten Arbeiten von Ellis und Skinner (*9*). Bei einem so weiten Geschwindigkeitsbereich wird das Spektrum aus praktischen Gründen nicht bei ein und demselben Magnetfeld aufgenommen, sondern die langsameren Gruppen bei schwächeren, die schnelleren bei stärkeren Feldern unter sucht. Der Abstand der einzelnen Linien wird nämlich bei schwachen Feldern größer, anderseits erhält man aber bei schwachen Feldern die schnelleren Linien überhaupt nicht mehr auf die photographische Platte. Denn, da ja das Produkt $H\varrho$ ein Maß für die Geschwindigkeit ist, so ist klar, daß bei kleinem H der Wert ϱ entsprechend größer ist, und für große v kann dann ϱ so groß werden, daß die Strahlen überhaupt nicht mehr die photographische Platte treffen.

Abb. 2.

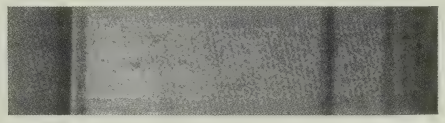


Abb. 3a.

Die Abb. 3a und b zeigen die wichtigsten Linien des β-Strahlspektrums von RaB nach den Aufnahmen von Ellis und Skinner, 3a bezieht sich auf die kleineren, 3b auf die größeren Geschwindigkeiten.

Da ELLIS und SKINNER mit sehr starken Präparaten und räumlich ausgedehnten Magnetfeldern arbeiteten und noch besondere Sorgfalt auf die Eichung ihres Magnetfeldes verwandten, ist ihre Meßgenauigkeit sehr groß; sie schätzen sie für die $H\varrho$-Werte auf 0,1 bis 0,2%. Entsprechend sind die Energien auf 0,2 bis 0,4% genau.

Tabelle 3.

β-Strahlspektrum von RaB.

Name der Linie	Intensität	$H\varrho$-Werte	Energie		Ursprung
			in Erg	in Volt	
C_1	8	660,9	$0{,}5927 \cdot 10^{-7}$	$0{,}3725 \cdot 10^5$	L_I - Niveau
C_2	3	667,0	$0{,}6033 \cdot 10^{-7}$	$0{,}3792 \cdot 10^5$	L_{II} - „
C_3	1	687,0	$0{,}6389 \cdot 10^{-7}$	$0{,}4016 \cdot 10^5$	L_{III} - „
C_4	6	768,8	$0{,}7928 \cdot 10^{-7}$	$0{,}4983 \cdot 10^5$	M_I - „
C_5	4	793,1	$0{,}8413 \cdot 10^{-7}$	$0{,}5288 \cdot 10^5$	N_I - „
C_6	2	799,1	$0{,}8536 \cdot 10^{-7}$	$0{,}5365 \cdot 10^5$	O - „
D_1	1	833,0	$0{,}9237 \cdot 10^{-7}$	$0{,}5806 \cdot 10^5$	—
D_2	3	838	$0{,}9342 \cdot 10^{-7}$	$0{,}5872 \cdot 10^5$	—
D_3	1	855,4	$0{,}9715 \cdot 10^{-7}$	$0{,}6106 \cdot 10^5$	—
D_4	3	860,9	$0{,}9820 \cdot 10^{-7}$	$0{,}6172 \cdot 10^5$	—
D_5	1	877,8	$1{,}020 \cdot 10^{-7}$	$0{,}6412 \cdot 10^5$	—
D_6	1	896,0[1])	$1{,}061 \cdot 10^{-7}$	$0{,}6667 \cdot 10^5$	—
D_7	2	926,2	$1{,}129 \cdot 10^{-7}$	$0{,}7094 \cdot 10^5$	—
D_8	2	949,2	$1{,}182 \cdot 10^{-7}$	$0{,}7426 \cdot 10^5$	—
E_1	2	1155	$1{,}700 \cdot 10^{-7}$	$1{,}068 \cdot 10^5$	—
E_2	1	1209	$1{,}846 \cdot 10^{-7}$	$1{,}160 \cdot 10^5$	—
E_3	25	1410	$2{,}433 \cdot 10^{-7}$	$1{,}529 \cdot 10^5$	K-Niveau
E_4	6	1496	$2{,}700 \cdot 10^{-7}$	$1{,}697 \cdot 10^5$	K- „
E_5	3	1576	$2{,}959 \cdot 10^{-7}$	$1{,}860 \cdot 10^5$	—
E_6	30	1677	$3{,}289 \cdot 10^{-7}$	$2{,}067 \cdot 10^5$	K-Niveau
E_7	8	1774	$3{,}620 \cdot 10^{-7}$	$2{,}275 \cdot 10^5$	L- „
E_8	3	1850[1])	$3{,}885 \cdot 10^{-7}$	$2{,}442 \cdot 10^5$	L- „
E_9	40	1938	$4{,}197 \cdot 10^{-7}$	$2{,}638 \cdot 10^5$	K- „
E_{10}	9	2015	$4{,}493 \cdot 10^{-7}$	$2{,}824 \cdot 10^5$	L- „
E_{11}	3	(2064)[2])	$4{,}655 \cdot 10^{-7}$	$2{,}926 \cdot 10^5$	M- „
E_{12}	1	(2110)[2])	$4{,}825 \cdot 10^{-7}$	$3{,}033 \cdot 10^5$	—
E_{13}	10	2256	$5{,}376 \cdot 10^{-7}$	$3{,}379 \cdot 10^5$	L-Niveau
E_{14}	5	2307	$5{,}572 \cdot 10^{-7}$	$3{,}502 \cdot 10^5$	M- „
E_{15}	1	2321	$5{,}626 \cdot 10^{-7}$	$3{,}536 \cdot 10^5$	N- „
E_{16}	1	2433	$6{,}060 \cdot 10^{-7}$	$3{,}809 \cdot 10^5$	—
E_{17}	1	2480	$6{,}245 \cdot 10^{-7}$	$3{,}925 \cdot 10^5$	—

[1]) Die Werte dieser Linien sind weniger genau.
[2]) Diese Linien gehören vielleicht nicht dem RaB, sondern dem RaC an.

Die Tabelle 3 gibt das vollständige von Ellis und Skinner ausgemessene Spektrum des RaB unter Beibehaltung der von den Verfassern eingeführten Linienbezeichnungen und Intensitätsangaben. Dabei bedeuten steigende Zahlen wachsende Intensitäten.

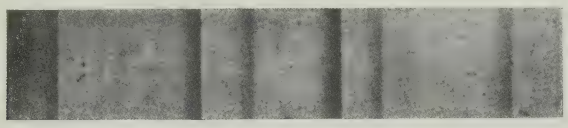


Abb. 3b.

Schließlich sei hier als letztes Spektrum eines typischen β-Strahlers das Spektrum des Thorisotops UX_1 angeführt. Es bietet aus später zu erörternden Gründen ein besonderes Interesse (*14*).

Die Tabelle 4 zeigt die zugehörigen Daten.

Tabelle 4.

β-Strahlspektrum des Uran X_1.

Name der Linie	Intensität	$H\varrho$-Werte	Energie		Ursprung
			in Erg	in Volt	
1	mittel	927	$1{,}13 \cdot 10^{-7}$	$0{,}711 \cdot 10^5$	L-Niveau
2	„	1028	$1{,}37 \cdot 10^{-7}$	$0{,}869 \cdot 10^5$	M- „
3	schwach	1057	$1{,}44 \cdot 10^{-7}$	$0{,}905 \cdot 10^5$	N- „
4 (Band)	„	1163	$1{,}84 \cdot 10^{-7}$	$1{,}16 \cdot 10^5$	primär

War es schon schwer zu verstehen, wie beim Zerfall identischer Atomkerne β-Strahlen so verschiedener Geschwindigkeit auftreten können, so wurde diese Frage noch verwickelter durch die Beobachtung, daß manche typisch α-strahlenden Substanzen auch ein β-Strahlspektrum emittieren, und zwar das Radium (*1*), das Radiothor (*2*) und das Radioaktinium (*3*). Auch hier treten teils sehr einfache, teils komplizierte β-Strahlspektra auf. Die Abb. 4 zeigt das β-Strahlspektrum des Radiums, das einer neuen Arbeit von Hahn und Meitner entnommen ist (*11*). Das Spektrum besteht nur aus drei Linien, wobei die langsamsten Strahlen wieder die intensivsten sind.

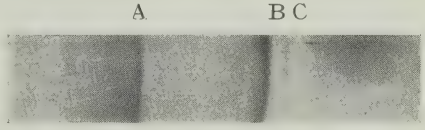


Abb. 4.

Da das Radium nur in praktisch endlichen Schichtdicken hergestellt werden kann, gelingt es nicht, so schmale Spaltbilder wie bei den aktiven Niederschlägen zu erhalten. Dadurch wird natürlich auch die Genauigkeit der Geschwindigkeitsbestimmung sehr beeinträchtigt.

Die $H\varrho$-Werte und zugehörigen Energien sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.
β-Strahlspektrum des Radiums.

Name der Linie	Intensität	$H\varrho$-Werte	Energie		Ursprung
			in Erg	in Volt	
A	stark	1037	$1{,}40 \cdot 10^{-7}$	$0{,}880 \cdot 10^{5}$	K-Niveau
B	mittelstark	1508	$2{,}73 \cdot 10^{-7}$	$1{,}72 \cdot 10^{5}$	L- „
C	schwach	1575	$2{,}95 \cdot 10^{-7}$	$1{,}85 \cdot 10^{5}$	M- „

Während das Radiumspektrum sehr einfach gebaut ist, zeigt das Spektrum des Thorisotops Radioaktinium eine auffallend komplizierte Struktur. Die ursprünglichen Aufnahmen von BAEYER, HAHN und MEITNER (*3*) hatten beim Radioaktinium nur zwei β-Linien erkennen lassen, neuere Untersuchungen unter verbesserten Bedingungen haben aber ein außerordentlich linienreiches β-Strahlspektrum aufgedeckt. Die nachstehende Abb. 5, die einer noch unveröffentlichten Arbeit von HAHN und

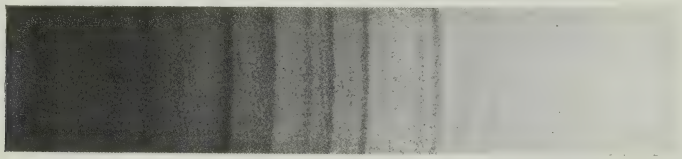
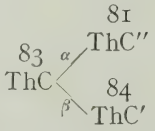


Abb. 5.

MEITNER entnommen ist, zeigt das β-Strahlspektrum des Radioaktiniums von etwa 50% bis mehr als 70% Lichtgeschwindigkeit. Es existieren auch noch Linien langsamerer Strahlen, die aber bei der hier verwendeten Feldstärke nicht mehr auf die Platte kommen.

Auch das α-strahlende Aktinium X besitzt nach neueren Versuchen ein recht kompliziertes β-Strahlspektrum und beim Radiothor sind, wie oben erwähnt, schon vor längerer Zeit ebenfalls einige β-Strahllinien beobachtet worden (*2*). Nun kennen wir ja radioaktive Elemente, bei denen ein Teil der Atome unter α-Strahlenabspaltung, ein anderer Teil unter β-Strahlenemission zerfällt; natürlich sind dann auch die entsprechenden beiden Umwandlungsprodukte vorhanden. Ein gutes Beispiel bietet das Wismutisotop ThC; 65% dieses Elements zerfallen unter Abgabe eines β-Teilchens in das Poloniumisotop ThC′, 35% in das Thalliumisotop ThC″ nach dem Schema



Bei den angeführten Substanzen Radium, Radioaktinium, Aktinium X und Radiothor ist aber nur das der α-Strahlumwandlung entsprechende Umwandlungsprodukt vorhanden. Hahn und Meitner (*12*) haben beim Radium und Radioaktinium in sehr eingehenden Experimenten nach einem etwaigen der β-Strahlung entsprechenden Umwandlungsprodukt gesucht und auch nicht die leiseste Andeutung für ein solches finden können. Damit war gezeigt, daß es bei radioaktiven Prozessen β-Strahlen definierter Geschwindigkeit gibt, die nicht aus dem Kern des betreffenden Atoms kommen, also sekundären Ursprungs sind. Nun ist beim Radium (*4*), Radioaktinium (*13*) und Radiothor (*4*) schon vor längerer Zeit eine leicht meßbare γ-Strahlung nachgewiesen worden und diese legte den Schluß nahe, daß irgendwie mit der Emission der α-Strahlen eine aus dem Kern kommende γ-Strahlung verknüpft ist, die die beobachteten β-Strahlen in den äußeren Elektronen sekundär auslöst (*15*).

Dieser Gedanke bot den Ausgangspunkt für die Klärung der komplizierten β-Strahlspektra überhaupt (*15*). Auch bei typischen β-Strahlern, d. h. bei Substanzen, bei denen mit der Aussendung von β-Teilchen die entsprechende Atomwandlung verbunden ist, müssen, wenn γ-Strahlen vorhanden sind, diese aus den äußeren Elektronenniveaus Elektronen herauswerfen, die je nach der geleisteten Ablösungsarbeit verschiedene Geschwindigkeiten besitzen werden. Die Asorption eines γ-Strahls beruht ja in der Erzeugung eines sekundären β-Strahls, wobei der γ-Strahl, wie jeder Licht- oder Röntgenstrahl seine gesamte Energie in einem einzigen Absorptionsakt abgeben muß nach der Einsteinschen Gleichung

$$E_\gamma = E_\beta + A.$$

E_γ bedeutet die Energie des γ-Strahls, A die bei der Ablösung des Elektrons geleistete Arbeit und E_β die dem Elektron übertragene kinetische Energie, durch welche das Elektron eben den Charakter eines sekundären β-Strahls erlangt. Sekundäre β-Strahlen, die durch γ-Strahlen *derselben* Energie E_γ ausgelöst sind, müssen sich daher in ihren Energien um Beträge unterscheiden; die den Energiedifferenzen der K-, L-, M- usw. Niveaus entsprechen. Denn es muß ja

$$\begin{aligned} E_\gamma &= E_{\beta_1} + K \\ &= E_{\beta_2} + L \\ &= E_{\beta_3} + M \end{aligned}$$

sein, wenn K, L, M die Energiewerte der betreffenden Niveaus bezeichnen. Man hat also bei den typischen β-Strahlern primäre aus dem Kern kommende und sekundäre durch die γ-Strahlen ausgelöste β-Strahlen zu unterscheiden.

Ganz unabhängig von dem hier dargelegten Gedankengang war auch C. D. Ellis (*7*), fußend auf älteren Rutherfordschen Vorstellungen,

zu der Folgerung gekommen, daß die β-Strahlspektra durch Absorption der γ-Strahlen in den äußeren Elektronenniveaus entstehen.

Man konnte diese Auffassung nun dadurch prüfen, daß man die γ-Strahlen, etwa des Bleiisotops ThB, auf Blei auffallen ließ, und die in Blei ausgelösten β-Strahlen auf ihre Geschwindigkeit untersuchte. Waren die entwickelten Vorstellungen richtig, so mußten die in Blei ausgelösten Geschwindigkeitsgruppen dieselben sein, wie sie im β-Strahlspektrum von ThB beobachtet werden. Ließ man die γ-Strahlen statt in Blei in einem anderen Element sekundäre β-Strahlen erregen, so mußten die Energien dieser β-Strahlen sich von den in Blei ausgelösten um Beträge unterscheiden, die den Differenzen der Ablösungsabeiten in Blei und dem betreffenden Element entsprechen. Derartige Versuche wurden mit den γ-Strahlen von ThB durchgeführt und die erwähnten Folgerungen durchaus bestätigt. Wurde Blei als sekundärer Strahler verwendet, so ließen die photographischen Aufnahmen zwei Linien erkennen, die innerhalb der Meßgenauigkeit mit den zwei stärksten β-Linien des ThB übereinstimmten. Diente Platin als Auslösungsquelle für die β-Strahlen, so traten zwei Gruppen schnellerer Strahlen auf, deren Energien gerade um die Differenz der Ablösungsarbeiten von Blei und Platin größer waren als die entsprechenden Energien im ThB-Spektrum (*15*).

Es konnte dann leicht gezeigt werden, daß die Energiedifferenz der beiden β-Strahllinien im ThB-Spektrum gleich der Differenz der K- und L-Ablösungsarbeiten in Blei ist. Also

$$E_{\beta_2} - E_{\beta_1} = K - L.$$

Damit war erwiesen, daß die beiden β-Linien durch eine monochromatische γ-Strahlung aus dem K- und L-Niveau ausgelöst wurden, und die Energie dieser Strahlung ließ sich aus der Gleichung berechnen

$$E_\gamma = E_{\beta_1} + K = E_{\beta_2} + L.$$

Da $E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ ist, wenn h die Plancksche Konstante, ν und λ Frequenz und Wellenlänge der γ-Strahlung und c wieder die Lichtgeschwindigkeit bezeichnen, so war damit auch die Wellenlänge λ bekannt. λ er-gab sich zu $5{,}2 \cdot 10^{-10}$ cm (*15*). Man hat also in den sekundären β-Strahlspektren eine Möglichkeit, Wellenlängen von γ-Strahlen zu messen, die viel kleiner sind als die kürzesten nach der Kristallmethode meßbaren. C. D. ELLIS (*7*) hatte dieselben Versuche mit den γ-Strahlen von RaB angestellt, die er auf Uran, Blei und Platin auffallen ließ und auf diese Weise acht β-Linien des RaB-Spektrums als K,- L- und M-Elektronen dreier γ-Linien mit den Wellenlängen von $= 5{,}19$, $4{,}23$ und $3{,}54 \cdot 10^{-10}$ cm deuten können.

Nachdem einmal gezeigt war, daß tatsächlich die β-Strahllinien durch einen Photoeffekt der γ-Strahlen an den äußeren Elektronen

zustande kommen, konnte man eine allgemeine systematische Einordnung der β-Strahllinien verschiedener Substanzen und eine Bestimmung der Wellenlänge der γ-Strahlen durchzuführen versuchen. Man mußte nur jene β-Strahllinien zusammenfassen, deren Energiedifferenzen Niveaudifferenzen $K-L$, $K-M$, $L-M$ usw. entsprechen. Bei Spektren, die nur sehr wenige Linien umfassen, wird man auf diese Weise sicher zu den richtigen Zuordnungen kommen; bei Spektren mit sehr vielen Linien, wie sie RaC und ThC'' besitzen, können aber die Kombinationsmöglichkeiten so groß sein, daß eine eindeutige Zuordnung nicht mehr unbedingt gesichert erscheint. In den vorstehenden Tabellen der β-Strahlen ist in der letzten Kolonne das Entstehungsniveau der β-Strahlen, soweit es mit Sicherheit erschlossen werden konnte, angegeben.

Das β-Strahlspektrum von RaD, das, wie weiter oben gezeigt worden war, nur aus drei Linien besteht, wird durch eine einzige γ-Strahllinie von $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ cm Wellenlänge im L-, M- und N-Niveau ausgelöst (*17*). Das β-Strahlspektrum von ThB verdankt seinen Ursprung zwei γ-Strahllinien von den Wellenlängen 5,2 und $4{,}16 \cdot 10^{-10}$ cm (*17*). Das Spektrum des RaB, in dem, wie die Tabelle 3 erkennen ließ, 31 Linien ausgemessen worden sind, hat infolge seiner Kompliziertheit noch keine so vollständige Deutung erhalten können, als sicher nachgewiesen können fünf γ-Strahllinien gelten (*9*).

Für die sehr linienreichen Spektra von ThC'' und RaC, deren schnellste β-Strahlen Geschwindigkeiten bis nahe an die Lichtgeschwindigkeit haben und dementsprechend durch außerordentlich kurzwellige γ-Strahlen ausgelöst werden müssen, sind bisher nur verhältnismäßig wenige γ-Strahlen in ihrer Wellenlänge bestimmbar gewesen (*17*, *8*).

Einen besonderen Fall stellt das Thorisotop UX_1 dar. Es ist klar, daß nach allem Vorhergesagten das Auftreten der β-Strahlspektra an die Emission von γ-Strahlen geknüpft ist. Es gibt indes β-strahlende Substanzen, deren Umwandlung nicht von einer γ-Strahlung begleitet ist und bei diesen ist auch tatsächlich kein Linienspektrum der β-Strahlung beobachtet worden. Hierher gehören die Wismutisotope RaE und ThC. Beim Uran X_1 liegt nun der Fall vor, daß keine Kern-γ-Strahlung vorhanden ist und trotzdem mehrere β-Strahllinien auftreten, wie die Tabelle 4 erkennen ließ. Hier wird nämlich durch die primär aus dem Kern stammenden β-Strahlen (die den Zerfall des Atoms bedingen) die charakteristische K-Strahlung angeregt, weil die Energie dieser β-Strahlen zufällig sehr nahe der K-Ablösungsarbeit liegt. Die drei beobachteten β-Strahllinien werden durch die K_α-Strahlung aus dem L-, M- und N-Niveau ausgelöst, das verwaschene Band 4 stellt die primären β-Strahlen dar, soweit sie nicht im K-Niveau absorbiert worden sind (*14*).

Von den γ-Strahlen, die als Begleiterscheinungen von α-Strahlenumwandlungen auftreten, sind am genauesten die des Radiums aus-

gemessen. Die drei beobachteten β-Linien des Radiums werden aus dem K-, L- und M-Niveau durch eine γ-Strahlung ausgelöst. Radium emittiert ebenso wie RaD nur eine einzige monochromatische γ-Strahllinie.

Radiumaktinium besitzt dagegen, wie schon das komplizierte β-Strahlspektrum der Abb. 5 erkennen läßt, ein linienreicheres γ-Strahlspektrum. Da die Versuche mit Radioaktinium noch nicht abgeschlossen sind, muß hier von einer Angabe der zugehörigen γ-Strahllinien abgesehen werden.

Es sei hier nur erwähnt, daß auch Aktinium X nach diesen Versuchen ein mehrere Linien umfassendes γ-Strahlspektrum zu besitzen scheint.

In der Tabelle 6 sind die aus sekundären β-Strahlspektren mit Sicherheit erschlossenen Wellenlängen der γ-Strahlen der verschiedenen radioaktiven Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 6.

Bisher sichergestellte Wellenlängen von γ-Strahlen.

Radioaktive Substanz	Art des Zerfalls	Wellenlänge der γ-Strahlen
Radium	α-Strahlung	$6{,}6 \cdot 10^{-10}$ cm
Radium B	β-Strahlung	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$ „
		$5{,}13 \cdot 10^{-10}$ „
		$4{,}80 \cdot 10^{-10}$ „
		$4{,}20 \cdot 10^{-10}$ „
		$3{,}52 \cdot 10^{-10}$ „
Radium C	β-Strahlung	$4{,}53 \cdot 10^{-10}$ „
		$3{,}75 \cdot 10^{-10}$ „
		$3{,}20 \cdot 10^{-10}$ „
		$2{,}04 \cdot 10^{-10}$ „
Radium D	β-Strahlung	$2{,}7 \cdot 10^{-9}$ „
Thorium B	β-Strahlung	$5{,}2 \cdot 10^{-10}$ „
		$4{,}16 \cdot 10^{-10}$ „
Thorium C″	β-Strahlung	$4{,}55 \cdot 10^{-10}$ „
		$2{,}43 \cdot 10^{-10}$ „

In den voranstehenden Darlegungen sind einige sehr wichtige Punkte bisher unerörtert geblieben. Dahin gehört zunächst die Frage, ob die Auslösung der sekundären β-Strahlen im zerfallenden oder im neuentstehenden Atom erfolgt (*16*).

Betrachten wir z. B. den Fall des RaD. RaD ist ein Bleiisotop und zerfällt unter Abspaltung eines β-Teilchens in das Wismutisotop RaE nach dem Schema

$$\mathrm{RaD}\ {}^{82}\ {}^{\beta}\ {}^{83}\ \mathrm{RaE}.$$

Die bei RaD als Begleiterscheinung dieses Zerfalls auftretende γ-Strahlung löst in den äußeren Elektronenhüllen der RaD-Atome sekundäre β-Strahlen aus, und zwar, wie die Tabelle 1 zeigt, im L-, M- und N-Niveau. Es fragt sich nun zunächst, ob diese Auslösung im selben Atom erfolgt, das zerfällt, das also auch die γ-Strahlung emittiert oder ob in den umgebenden, nicht umgewandelten RaD-Atomen, deren Anzahl ja sehr viel größer ist als die Zahl der zerfallenden Atome. Es konnte nun durch direkte Versuche gezeigt werden, daß die Auslösung der β-Strahlen durch die γ-Strahlen im eigenen Atom vor sich geht (*14, 15*). Wenn nämlich die γ-Strahlen die Elektronen nicht wesentlich in dem zerfallenden Atom, in dem sie selbst entstehen, sondern in den umgebenden Atomen auslösen, so muß man durch Beimischung einer genügend großen Zahl anders beschaffener Atome andere β-Linien erhalten. Nun hat man ja bei den aktiven Niederschlägen stets sehr wenig radioaktive Atome auf einem kleinen Drähtchen niedergeschlagen und müßte je nach der Substanz des Drähtchens andere β-Linien beobachten. Die Versuche haben aber das Resultat ergeben, daß die β-Linien ganz unabhängig von der Wahl dieses Materials sind. Damit ist indes noch nicht klar gestellt, ob die Auslösung im zerfallenden RaD- oder im entstehenden RaE-Atom erfolgt, ob also für die Ablösungsarbeiten der β-Strahlen die Niveauwerte für Blei ($Z = 82$) oder für Wismut ($Z = 83$) einzusetzen sind. Die Entscheidung dieser Fragen hängt offenbar davon ab, ob die γ-Strahlung vom Kern *vor* oder *nach* seinem Zerfall emittiert wird. Im ersteren Fall trifft die γ-Strahlung noch die Elektronenhülle des ursprünglichen Atoms an, im letzteren Fall die des umgewandelten. Experimentell muß sich dies dahin geltend machen, daß, wenn wieder an den Spezialfall des RaD angeknüpft wird, für die zwei Linien, die etwa aus dem L- und M-Niveau stammen, im ersten Fall

$$E_{\beta_1} - E_{\beta_2} = L^{82} - M^{82}$$

im zweiten Fall

$$E_{\beta_1} - E_{\beta_2} = L^{83} - M^{83}$$

sein müßte.

Nun unterscheiden sich die Ablösungsarbeiten benachbarter Elemente sehr wenig voneinander und da es sich hier um Differenzwerte handelt, reichte im allgemeinen die Meßgenauigkeit nicht aus, um diese Frage experimentell zu entscheiden. Aus praktischen Gründen wurden daher bei den ersten Untersuchungen immer die Ablösungsarbeiten des zerfallenden Atoms, also für RaD die des Pb gewählt. Es scheint aber, daß die große Meßgenauigkeit, die von Ellis und Skinner (*9*) erzielt worden ist, jetzt eine Beantwortung dieser Frage ermöglicht und daß sie zugunsten des neu entstehenden Atoms ausfällt. Es soll weiter unten auf diesen Punkt noch zurückgegriffen werden.

Eine zweite bisher nicht berührte auffällige Tatsache sind die verschiedenen Intensitäten der von einer monochromatischen γ-Strahlung

in den K-. L-, M- usw. Niveaus ausgelösten β-Strahlen. Wie die Tabellen erkennen lassen, ist ausnahmslos die aus dem K-Niveau stammende β-Linie die intensivste. Das besagt, daß die aus dem Kern kommende γ-Strahlung von den am festesten gebundenen K-Elektronen am stärksten absorbiert wird. Die Absorption der γ-Strahlen beruht ja auf der Ablösung eines Elektrons nach der Einsteinschen Gleichung

$$E_\gamma = E_\beta + A .$$

Je größer A, um so wahrscheinlicher ist das Eintreten des Photoeffekts für eine gegebene γ-Strahlenenergie E_γ. Der γ-Strahl gibt sozusagen seine Energie nicht gern in Form von kinetischer Energie E_β ab, er wird hauptsächlich dort absorbiert, wo A am größten ist, E_β also am kleinsten wird. Indes zeigen die Intensitätsverhältnisse bei den aus den L-, M-, N-Niveaus stammenden β-Linien, daß die Größe der Ablöungsarbeit nicht der einzige maßgebende Faktor für die Wahrscheinlichkeit der Absorption sein kann. Es sind ja bekanntlich drei L-Niveaus, fünf M-Niveaus, sieben N-Niveaus usw. vorhanden, deren Ablösungsarbeiten in abnehmender Größe als L_I, L_II, L_III bzw. M_I, M_II . . . M_V usw. bezeichnet werden. Bei der Erregung der charakteristischen Röntgenstrahlung, wo die Auslösung der betreffenden Elektronen durch Strahlen erfolgt, deren Energien gerade gleich den betreffenden Ablösungsarbeiten sind, tritt stets das L_III-Niveau am stärksten, das L_I-Niveau am schwächsten in Erscheinung. Bei den durch γ-Strahlen ausgelösten L-Elektronen wurde dagegen beobachtet, daß im L_III-Niveau bei kurzwelligen γ-Strahlen (große Werte von E_γ) keine merkbare und bei langwelligeren γ-Strahlen nur eine sehr schwache Absorption stattfindet. Eine Trennung der aus dem L_I- oder L_II-Niveau stammenden β-Linien war in den meisten Fällen experimentell nicht möglich, da diese beiden Niveaus sich nur sehr wenig in der Energie unterscheiden. Man könnte versucht sein, das Vorherrschen des L_I-Niveaus gegenüber dem L_III wieder in Zusammenhang mit seiner größeren Ablösungsarbeit zu bringen, aber dem steht die Schwierigkeit gegenüber, daß in vielen Fällen, wo nur die aus dem L_I-Niveau ausgelösten β-Strahlen vorhanden sind, gleichwohl intensive aus dem M-Niveau stammende β-Strahllinien auftreten, deren Ablösungsarbeit sehr viel kleiner ist als die der L_III-Elektronen. Es ist also sicher die Größe der Ablösungsarbeit nicht allein ausschlaggebend für die Wahrscheinlichkeit der Absorption.

Einen sehr wichtigen Beitrag zu dieser Frage liefert eine Arbeit von H. ROBINSON (*20*), in der gezeigt wurde, daß die Intensitätsfolge der drei L-Niveaus von der Größe der absorbierten Strahlungsenergie relativ zur L-Energie abhängt. ROBINSON verwendet auch die Zahl der aus einem Niveau ausgelösten Photoelektronen als Maß der in dem Niveau stattfindenden Absorption der Strahlung. Statt aber die Wellenlänge der einfallenden Strahlung zu ändern, variiert er bei festgehaltener ein-

gestrahlter Wellenlänge, als welche die Kupfer-K_α-Strahlung dient, die bestrahlte Substanz und zwar vom Barium mit der Ordnungszahl $Z = 56$ bis Kupfer mit der Ordnungszahl $Z = 29$. Die Ablösungsarbeit eines bestimmten Niveaus steigt mit wachsender Ordnungszahl der Elemente an. Es zeigt sich nun, daß für die schwereren Elemente von $Z = 56$ bis $Z = 42$, wo die eingestrahlte Energie nicht viel größer ist als die zu leistende L-Ablösungsarbeit, die Intensitätsreihenfolge der drei L-Niveaus L_{II}, L_{II}, L_{I} ist, wie sie sich auch aus den Absorptionsmessungen mit Röntgenstrahlen ergibt. Bei Strontium mit $Z = 38$ sind alle drei L-Niveaus etwa gleich stark vertreten und bei $Z = 29$, wo also die eingestrahlte Energie schon etwa 7 mal größer als die zu leistende L-Arbeit ist, tritt das L_{I}-Niveau am stärksten hervor.

Da bei den γ-Strahlen fast durchweg der Fall realisiert ist, daß die eingestrahlte Energie groß gegen die L-Ablösungsarbeit ist, so ist es verständlich, daß bei der Entstehung der sekundären β-Strahlen vorwiegend das L_{I}-Niveau in Erscheinung tritt. Ähnliche Verhältnisse wird man auch für die M- und N- Niveaus erwarten können, doch liegen hierüber nicht genügend experimentelle Messungen vor.

Wir haben gesehen, daß es radioaktive Umwandlungen gibt, die von γ-Strahlen begleitet sind und solche, bei denen keine γ-Strahlen auftreten, und zwar gelten diese Verhältnisse ebensowohl für α- als für β-strahlende Substanzen. Wie hängen nun die γ-Strahlen mit dem Zerfall zusammen? Eine erschöpfende Beantwortung dieser Frage kann heute sicher noch nicht gegeben werden; man kann nur versuchen, Vorstellungen darüber zu entwickeln, die eine tunlichst einheitliche Zusammenfassung aller bekannten experimentellen Erscheinungen ermöglichen. Eine solche Deutung ist nun auf zwei verschiedenen Wegen versucht worden. Ellis (*8*) und Ellis und Skinner (*10*) haben nur die bei β-strahlenden Substanzen, speziell bei RaB und RaC, vorliegenden Befunde näher diskutiert und sind zu folgendem Bild des Zerfallsprozesses gekommen. Das radioaktive Atom oder richtiger der Atomkern wird, ähnlich wie die äußere Elektronenhülle, verschiedener Quantenzustände fähig sein, es werden also auch im Kern verschiedene Energieniveaus existieren. Findet ein Übergang aus dem einen Quantenzustand in den andern statt, so werden dabei monochromatische Strahlen, eben die γ-Strahlen, emittiert. Die Emission solcher γ-Strahlen soll dem Zerfall des Kerns *vorausgehen*. Erst wenn durch eine oder mehrere solcher Quantenübergänge der Kern in einen nicht mehr existenzfähigen Zustand übergeführt ist, erfolgt der Zerfall unter Emission eines primären, aus dem Kern stammenden β-Teilchens. Die notwendige Konsequenz dieser Auffassung ist die Annahme, daß die Auslösung der sekundären β-Strahllinien durch die γ-Strahlen im zerfallenden und nicht im entstehenden Atom erfolgt. Denn da die Emission der γ-Strahlen hiernach dem Zerfall vorausgehen soll, müssen die γ-Strahlen die äußeren

Elektronen noch in dem ursprünglichen Zustand antreffen. Daher rechnet ELLIS und SKINNER auch stets mit den Ablösungsarbeiten des unverwandelten ursprünglichen Atoms.

Diese Auffassung führt zu manchen Schwierigkeiten. Erstens gibt es β-strahlende Substanzen, die sicher keine γ-Strahlen besitzen wie RaE, ThC und UX_1. Bei diesen kann der Zerfallsprozeß also jedenfalls nicht erst durch Quantenübergänge im Kern eingeleitet werden. Zweitens, wie ist danach das Auftreten von γ-Strahlen bei einzelnen α-strahlenden Substanzen zu verstehen? Außerdem ist die Vorstellung, daß durch Quantenübergänge unter Strahlungsemission ein instabilerer Zustand erreicht wird, der schließlich zum Kernzerfall führt, in Widerspruch zumindest mit den Erfahrungen, die wir bei Strahlungsvorgängen in der äußeren Elektronenhülle machen. Bei diesen führt die Emission einer Wellenstrahlung stets zu einem stabileren Zustand. Endlich kommen ELLIS und SKINNER selbst in Konflikt mit dieser Auffassung. Wie die Tabelle 3 zeigt, zerfällt das β-Strahlspektrum von RaB, das das am genauesten ausgemessene Spektrum ist, in drei Gruppen von Linien, die als *C*-, *D* und *E*-Gruppen bezeichnet sind. Die *C*-Gruppe umfaßt die langsamsten, die *E*-Gruppe die schnellsten β-Strahlen. Während nun die Entstehung der zu den Gruppen *D* und *E* gehörigen Linien auf die Absorption entsprechender γ-Strahlen in der Elektronenhülle des RaB-Atoms zurückgeführt werden, müssen ELLIS und SKINNER (*9*) für die *C*-Gruppe die Annahme machen, daß deren Linien zwar auch durch eine vom RaB-Kern kommende γ-Linie ausgelöst werden, aber nicht mehr in der Elektronenhülle des RaB, sondern in der des Zerfallsproduktes RaC. Sie sind zu dieser Annahme gezwungen, um Übereinstimmung mit ihren Messungen zu erzielen. Da sie von der Auffassung ausgehen, daß alle γ-Strahlen *vor* dem Zerfall ausgesandt werden und daß daher die Auslösung der sekundären β-Strahlen im unverwandelten Atom erfolgen muß, kommen sie zu der außerordentlich schwer verständlichen Folgerung, daß der langsamste γ-Strahl so lange in seiner Absorption zurückgehalten wird, bis der Zerfall vor sich gegangen ist und die äußere Elektronenhülle daher dem RaC-Kern entspricht. Daß eine einmal emittierte Strahlung im eigenen Atom aufgespeichert und erst nach erfolgter Atomumwandlung absorbiert werden soll, ist eine mit unsern derzeitigen Kenntnissen kaum vereinbare Vorstellung. Eine andere Erklärung für das Verhalten dieser langsamsten γ-Strahllinie liegt viel näher. Man muß nur einmal die Methode der Energie- und damit Wellenlängenbestimmung der γ-Strahlen etwas näher betrachten.

Es ist ja schon gezeigt worden, daß die Zugehörigkeit der β-Strahllinien zu den verschiedenen Energieniveaus der äußeren Elektronen dadurch bestimmt wird, daß man untersucht, welche β-Linien Energiedifferenzen haben, die mit Energiedifferenzen bestimmter Elektronenniveaus übereinstimmen, also etwa $E_{\beta 2} - E_{\beta 1} = K - L$.

Nun ist es klar, daß die Differenz $K - L$ um so genauer aus den Energien E_γ bestimmbar sein wird, je kleiner die absoluten Werte von E_β sind. Man wird also nur im Gebiet der langsamen β-Strahlen entscheiden können, ob die Differenz $K - L$ dem zerfallenden Atom oder dem entstehenden Atom entspricht, wobei noch eine besondere Erhöhung der Genauigkeit durch den Umstand gegeben ist, daß im Gebiet dieser langsamen Strahlen alle drei L-Niveaus in Erscheinung treten, während bei den schnelleren nur ein L-Niveau auftritt. Daß also Ellis und Skinner gerade für die langsamste β-Strahllinie die Auslösung im entstehenden Atom annehmen müssen, spricht dafür, daß die Auslösung überhaupt im entstehenden Atom erfolgt. Tatsächlich kann man mit dieser Annahme sämtliche Messungen von Ellis und Skinner einwandfrei deuten, wobei man noch eine zweite nicht sehr wahrscheinliche Hypothese dieser Forscher vermeidet. Sie mußten nämlich, um übereinstimmende Zahlen zu bekommen, annehmen, daß bei den schnellen β-Linien von RaB, also den Linien der Gruppe E, für die aus dem L-Niveau stammenden β-Linien das L_{III}-Niveau maßgebend ist. Das widerspricht aber allen sonstigen Befunden, vor allem auch den Resultaten von H. Robinson (*20*). Wenn man dagegen annimmt, daß auch die E-Gruppe ihren Ursprung im entstehenden Atom RaC hat, so muß man, um in Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen zu bleiben, daß L_I-Niveau als das Auslösungsniveau heranziehen; man vermeidet damit also die unwahrscheinliche Annahme, daß während beim Übergang von Strahlen großer zu solchen kleinerer Wellenlänge das L_{III}-Niveau immer mehr hinter dem L^I-Niveau zurücktritt, im Gebiet noch kürzerer Wellelängen auf einmal wieder das L_{III}-Niveau das vorherrschende sein soll.

Die Behauptung, daß die Auslösung der sekundären β-Strahlen im entstehenden Atom erfolgt) ist identisch mit der Annahme, daß die γ-Strahlung nicht *vor*, sondern *nach* dem Zerfall des radioaktiven Kerns emittiert wird. Und dies ist der zweite Weg, auf dem eine Deutung der Zerfallserscheinungen versucht worden ist (*15*, *19*) und der sich als der besser gangbare zu erweisen scheint.

Man betrachte einmal die Vorgänge beim Atomzerfall. Wenn ein α- oder β-Teilchen aus dem Kern herausfliegt, so werden die übrigen Kernbestandteile nicht in ihrer bisherigen Anordnung verbleiben können. Es wird eine Umordnung der den Kern aufbauenden Teilchen eintreten müssen, um wieder zu einer existenzfähigen Kernkonfiguration zu gelangen. Welcher Art wird nun diese Umordnung sein? Ziehen wir zum Vergleich die Verhältnisse bei den Ionisationsprozessen heran. Wenn ein Atom ionisiert, d. h. ihm ein Elektron entzogen wird, so ordnen sich die übrigen Elektronen in etwas veränderter Konfiguration an, sie rücken alle dem Kern etwas näher. Dabei finden keinerlei Quantenübergänge statt, und diese Konfigurationsänderung ist nicht von einer

Strahlung begleitet. Es kann aber auch der Fall eintreten, daß, wenn etwa bei einer solchen Ionisation ein K-Elektron entfernt wurde, jetzt ein Quantenübergang vom L-Niveau in das K-Niveau stattfindet, wobei dann monochromatische Röntgenstrahlung (die $K\alpha$-Linie) emittiert wird. Ganz analog kann man sich vorstellen, daß, wenn durch den Austritt eines α- oder β-Teilchens der radioaktive Kern gestört wird, der restliche Kern entweder strahlungslos sich in eine stabilisiertere Form umordnen wird oder daß außerdem auch noch Quantenübergänge eintreten werden. Im ersteren Fall erfolgt die Umwandlung strahlungslos, im letzteren Fall werden monochromatische γ-Strahlen auftreten. Erst nach der Emission dieser Strahlen ist der neuentstandene Atomkern in seinem existenzfähigen stabilisierten Zustand. Man sieht leicht ein, daß diese Auffassung verschiedene Schwierigkeiten vermeidet. Zunächst macht sie es sofort verständlich, daß sowohl α- wie β-Strahlenumwandlungen von γ-Strahlen begleitet sein oder beide Arten von Umwandlungen ohne γ-Strahlung vor sich gehen können. Die γ-Strahlung ist sozusagen ein Maß für die Größe der durch den Verlust eines Korpuskularteilchens bedingten Störung des Kerns. Ist diese Störung nicht sehr tiefgreifend, so wird die Umordnung der Kernbestandteile strahlungslos erfolgen, die Atomumwandlung ist nicht mit einer Emission von γ-Strahlen verknüpft. Solche Fälle liegen bei vielen α-strahlenden Elementen wie Ionium, Polonium, Thorium C′ und bei den β-strahlenden Substanzen Uran X_1, Radium E und Thorium C vor. Bei größeren Störungen werden auch Quantenübergänge im Kern und damit γ-Strahlen auftreten.

Ferner bietet die Annahme, daß die γ-Strahlenemission *nach* dem Kernzerfall erfolgt, den Vorteil, daß auch hier wieder durch die Aussendung von Wellenstrahlung ein stabilerer Zustand erreicht wird. Und endlich ist die notwendige Konsequenz dieser Auffassung, daß die Auslösung der sekundären β-Strahlen im entstehenden Atom erfolgen muß und wir haben gesehen, daß die genauesten Messungen von ELLIS und SKINNER auch zu dieser Deutung führen.

Es bleibt noch übrig ein Wort über die primären β-Strahlen zu sagen, d. h. diejenigen β-Strahlen, die aus dem Kern austreten und dadurch die Umwandlung des Kernes hervorrufen. Es kann kein Zweifel sein, daß die β-Teilchen ebenso wie die α-Teilchen den Kern mit einer ganz definierten Geschwindigkeit verlassen und dies haben jetzt auch ELLIS und SKINNER, die ursprünglich auf einem andern Standpunkt standen, anerkannt. Andererseits zeigen diejenigen β-strahlenden Substanzen, die keine γ-Strahlen emittieren, also auch keine sekundär erregten β-Linien aufweisen, nicht etwa eine einzige scharfe β-Linie, sondern ein verhältnismäßig breites verwaschenes Band. Es müssen also die ursprünglich homogenen Kern-β-Strahlen durch sekundäre Einflüsse inhomogen werden. Als solcher Einfluss kommt, wie ROSSE-

LAND (*21*) gezeigt hat, zunächst die Bremsung der β-Strahlen im Feld des eigenen Kerns in Betracht. Die von den β-Strahlen hierbei abgegebene Energie müßte als Energie einer kontinuierlichen Röntgenstrahlung erscheinen, ganz ähnlich wie bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen durch Kathodenstrahlen. Es ist aber schwer zu sagen, ob diese Bremsung von erheblicher Bedeutung sein kann. Wollte man aus dem Prozentsatz der in Röntgenstrahlung verwandelten Kathodenstrahlenenergie Schlüsse ziehen, so würde man dazu gelangen, daß dieser Vorgang für das Inhomogenwerden der primären β-Strahlen nicht sehr ins Gewicht fallen kann. Aber die Tatrache, daß die β-Strahlen aus eben dem Kern stammen, dessen elektrisches Feld sie zu durchlaufen haben, kann vielleicht ganz andere Verhältnisse schaffen. Eine große Schwierigkeit bietet allerdings der Umstand, daß RaE, das ein sehr intensives, verwaschenes Band primärer β-Strahlen zwischen 90 und 75% Lichtgeschwindigkeit besitzt, keine kontinuierliche Röntgenstrahlung erkennen läßt. Dagegen ist das Vorhandensein der charakteristischen K-, L- und M-Strahlung nachgewiesen, die also durch die primären β-Strahlen angeregt sein muß. Die β-Strahlen werden auf dem Wege vom Kern nach außen in den Elektronenniveaus Elektronen auslösen und dabei je nach den wechselnden Stoßbedingungen verschieden große Energiebeträge verlieren. Hierher gehört ja auch der Fall des Uran X_1, bei dem durch die primären β-Strahlen die K-Strahlung aus schon erwähnten Gründen besonders stark angeregt wird. Die primären β-Strahlen geben ihre Energie nicht wie eine Wellenstrahlung in einem einzigen Absorptionsakt ab, sondern, wenn sie auf Elektronen der äußeren Elektronenhülle auftreffen, werden sie die Ablösungsarbeit leisten und außerdem je nach der zufälligen Art des Zusammenstoßes wechselnde Beträge an kinetischer Energie an das herausgeworfene Elektron übertragen und so selbst mit verschiedenen Energien aus dem Atom austreten. Es mag aber noch ausdrücklich betont sein, daß wir heute über die primären β-Strahlen viel weniger im Bilde sind, als über die sekundär erzeugten β-Strahlspektren. Bei den Substanzen mit solchen Spektren wissen wir eigentlich nicht, in welchem Geschwindigkeitsgebiet die primären β-Strahlen liegen. Es ist in allen diesen Fällen ein kontinuierlicher Untergrund von β-Strahlen vorhanden, der aber zweifelsohne zum Teil von sekundären Einflüssen herrührt, die gar nichts mit dem Atomzerfall zu tun haben. Hierher gehört die Erzeugung sekundärer β-Strahlen in der Meßapparatur selbst, ferner die mit dem sogenannten Comptoneffekt verknüpften Streuelektronen. A. H. COMPTON (*5*) hat nämlich gezeigt, daß, wenn Röntgen- oder γ-Strahlen auf Materie auftreffen, ein Teil der Strahlen aus der ursprünglichen Richtung gestreut oder richtiger abgelenkt wird und diese gestreute Strahlung eine geringere Energie $E\gamma$ und daher eine größere Wellenlänge $\lambda\gamma$ als die ursprüngliche Strahlung besitzt. Der Vorgang wurde dahin gedeutet, daß der

γ-Strahl, wenn er auf das streuende Elektron trifft, diesem einen vom Streuungswinkel abhängigen Bruchteil seiner Energie als kinetische Energie überträgt und daher mit kleinerer Energie sich in der veränderten Richtung fortpflanzt. Dieser Streueffekt kann aber nur eintreten, wenn die Energie des γ-Strahls sehr groß gegen die Bildungsenergie des betreffenden Elektrons ist und unterscheidet sich eben dadurch von dem Absorptions- oder Photoeffekt, der nur vor sich gehen kann, wenn die Ablösungsarbeit des Elektrons nicht verschwindend klein ist gegen die γ-Strahlenenergie. Da eine Streuung nach allen Richtungen stattfindet, werden auf diese Weise Elektronen mit allen möglichen Geschwindigkeiten von Null bis zu einer Maximalgeschwindigkeit auftreten, also ein kontinuierliches β-Strahlenspektrum entstehen.

Nun ist sicher die Annahme berechtigt (*18*), daß die aus dem radioaktiven Kern kommenden γ-Strahlen von den Elektronen des eigenen Atoms gestreut werden, ja man kann sogar aus der Stärke der Absorption der γ-Strahlen im eigenen Atom schließen, daß auch die Wahrscheinlichkeit für den Streueffekt groß ist. Dann ergibt sich aber sofort, daß mit jeder monochromatischen γ-Strahlung neben dem Photoeffekt, der das Auftreten der β-Strahllinien bedingt, durch den Streueffekt ein kontinuierliches β-Strahlspektrum verknüpft sein muß. Denn in den verschiedenen radioaktiven Atomen werden die γ-Strahlen unter verschiedenen Winkeln gestreut werden. Die Wahrscheinlichkeit für den Streueffekt ist nun um so größer, je kurzwelliger die γ-Strahlung ist und um so schneller werden auch die schnellsten herausgeworfenen Streuelektronen. Es wird daher dieser kontinuierliche Untergrund sich besonders im Gebiet der β-Strahlen großer Geschwindigkeit geltend machen, was mit den tatsächlichen Beobachtungen übereinstimmt.

Da nach dem vorstehenden gerade bei γ-strahlenden Substanzen mehrfache Bedingungen für das Entstehen eines kontinuierlichen β-Strahlspektrums gegeben sind, so ist keine eindeutige Zuordnung dieses kontinuierlichen Spektrums zu den primären β-Strahlen möglich. Auch das vorhandene γ-Strahlenspektrum läßt keinen Schluß auf die ursprüngliche Geschwindigkeit der primären β-Strahlen zu. Denn nach der oben dargelegten Auffassung von der Rolle der γ-Strahlen beim Atomzerfall braucht gar kein direkter Zusammenhang zwischen der Energie der den Zerfall bedingenden Korpuskularstrahlung und der Energie der dabei emittierten γ-Strahlung zu bestehen.

Wenn wir nun auch so wenig über die primären β-Strahlen wissen, so hat uns das Studium der sekundären β-Strahllinien doch manche wertvolle Erkenntnis gebracht. Es hat uns die Möglichkeit gegeben, Wellenlängen von γ-Strahlen zu messen, die mit keiner andern uns derzeit zur Verfügung stehenden Methode meßbar wären und es hat einen Weg gewiesen, der vielleicht einmal zum Verständnis des Kernaufbaues führen kann.

Literaturverzeichnis.

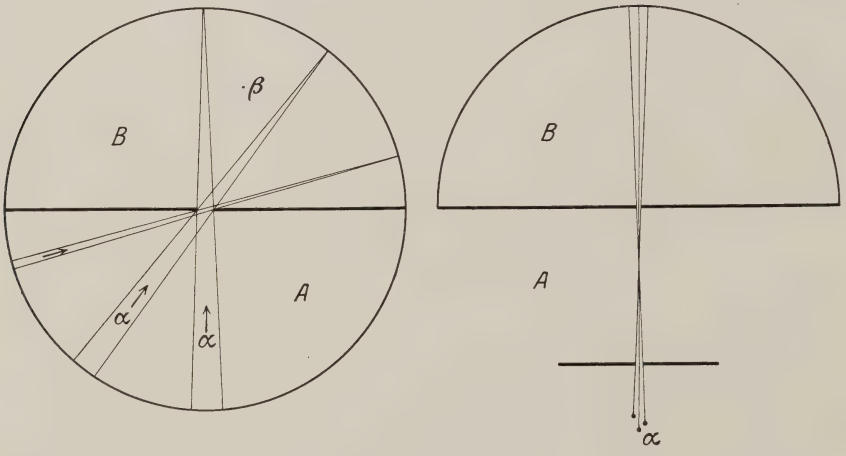
1. O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner: Physikal. Zeitschr. **12**, 1099—1101. 1911.
2. — — — Ebenda **14**, 321—324. 1913.
3. — — — Ebenda **16**, 6—7. 1915.
4. J. Chadwick: Philosoph. mag. **27**, 192. 1914.
5. A. H. Compton: Physical. review **24**, 483. 1923.
6. J. Danysz: Cpt. rend. hebdom. des séances de l'acad. des sciences **153**, 339. 1911.
7. C. D. Ellis: Proc. of the roy. soc. of London (A) **99**, 261—271. 1921.
8. — Ebenda **101**, 1—17. 1922.
9. — und H. W. B. Skinner: Ebenda **105**, 165—184 und 60—69. 1924.
10. — — Ebenda **105**, 185—198. 1927.
11. O. Hahn und L. Meitner: Zeitschr. f. Physik **26**, 161—168. 1924.
12. — — Ebenda **2**, 260—270. 1920.
13. — — Physikal. Zeitschr. **9**, 697—702. 1908.
14. L. Meitner: Zeitschr. f. Physik **17**, 54—66. 1923.
15. — Ebenda **9**, 131—144. 1922.
16. — Ebenda **9**, 145—152. 1922.
17. — Ebenda **11**, 35—54. 1922; **17**, 54—66. 1923.
18. — Ebenda **19**, 307—312. 1923.
19. — Ebenda **26**, 169—177. 1924.
20. H. Robinson: Proc. of the roy. soc. of London (A) **104**, 455. 1923.
21. S. Rosseland: Zeitschr. f. Physik **14**, 173. 1923.

Atomstrahlen.

Von **Walther Gerlach** in Frankfurt a. M.

Mit 12 Abbildungen.

Unter einem *Atomstrahl* oder *Molekularstrahl* verstehen wir folgendes: Zwei halbkugelförmige Räume A und B Abb. 1a seien miteinander durch eine sehr enge scharfkantige Öffnung in der Mitte einer Trennungswand verbunden. Im Raume A befinden sich Moleküle α in kleiner Konzentration. Im Raume B seien Moleküle β in so geringer Konzentration, daß die freie Weglänge der β-Moleküle sehr groß gegenüber den Dimensionen des Raumes B ist. Dann werden nach den Grundvorstellungen der kinetischen Gastheorie Atome α aus A durch die Öffnung in den



(a) (b)

Abb. 1.

Raum B eintreten, mit einer Geschwindigkeit, welche nur von der Temperatur des Raumes A abhängig ist, und werden ohne irgendwelche Störungen im Raume B dessen Wände erreichen, an denen sie nicht reflektiert, sondern niedergeschlagen werden sollen. Die zeitliche Aufeinanderfolge der austretenden Atome soll so klein sein, daß trotz ihrer entsprechend der MAXWELLschen Verteilung verschiedenen Geschwindigkeit während des Laufes durch B keine Zusammenstöße zwischen den hintereinanderlaufenden α-Atomen eintreten. Die Niederschlagsdichte

wird bei kleiner aber endlicher Öffnung entsprechend dem Cosinus-Gesetz von der Mitte der Halbkugel *B* nach den Rändern zu abnehmen. Werden statt der *einen* Öffnung mehrere in Abständen hintereinander gesetzt Abb. 1b, so können nur noch die Atome die Wände *B* erreichen, welche in dem Öffnungswinkel der Blenden in die erste Blende eintreten. Diese — mit einer nur durch die geometrischen Dimensionen gegebenen Annäherung — parallel fliegenden Molekeln bezeichnet man als Atom- oder Molekularstrahl. Es besteht somit ein prinzipieller Unterschied zwischen dem so definierten Atomstrahl und dem Boltzmannschen „eindimensionalen *Gas*", indem ersterer wegen des vollständigen Fehlens von Zusammenstößen *keine* Gasqualitäten mehr hat.

Atomstrahlen dieser Art sind zuerst 1894 von dem Amerikaner W. A. Anthony (*1*) beschrieben und als solche erkannt worden. Es wurde von ihm beobachtet, daß die innere Glaswand einer Kohlenfadenglühlampe sich mit einem Metallspiegel bedeckte, wenn die Stelle, an der der Kohlenfaden mit der Platineinschmelzung über eine kleine Verkupferungsübergangsschicht verbunden war, bei Stomdurchgang brach. Aus dem kleinen an der Bruchstelle sich ausbildenden Lichtbogen verdampft das Kupfer und gibt beim Niederschlagen auf die Glaswand den Spiegel. War das Vakuum der Glühlampe hoch, so war der Spiegel an den Stellen unterbrochen, auf welche durch die Schattenwirkung des ungebrochenen Fadens kein Kupfer gelangen konnte, gleich wie dieser Faden auch das Licht des kleinen Bogens von dieser Stelle abschattet. Anthony erklärt den scharfen Schatten mit der geradlinigen Fortpflanzung der aus dem Bogen heraus verdampfenden und ungestört fortfliegenden Atome.

Elihu Thomson und J. W. Howell beschreiben in der an den Vortrag Anthonys anschließenden Diskussion ähnliche Beobachtungen, so Elihu Thomson beim Bruch des Kohlefadens einen Kohlespiegel mit Schatten der nicht gebrochenen Fäden. Howell weist darauf hin, daß in der Schwärzung der Glühlampen (infolge Verdampfung der Kohle) Schattenbildungen nur deshalb nicht allgemein auftreten, weil die Fäden nicht genügend gerade sind.

Erst im Jahre 1911/12 wurden die Atomstrahlenversuche von L. Dunoyer (*4*) — offensichtlich ohne Kenntnis der schwer zugänglichen Mitteilung von Anthony — wieder aufgenommen. Dunoyer plante mit den Atomstrahlen die Grundlagen der kinetischen Gastheorie experimentell zu verifizieren. Der Atomstrahl wurde in folgender Art hergestellt: Ein Glasrohr (Abb. 2) enthält an seinem einen Ende metallisches, durch mehrfache Destillation gut gereinigtes Natrium. Vor dem Metall befinden sich in je einigen Zentimetern Abstand zwei enge Blenden; und wieder in einigem Abstand von der letzten Blende das etwas eingeblasene Ende des Glasrohres. Nachdem sehr gut evakuiert ist, wird das Natrium verdampft (400° bei Dunoyer). Die Atome verlassen *infolge ihrer*

Temperaturbewegung den Dampfraum durch die erste Blende und nur die Atome, welche praktisch geradlinig in der Verbindungslinie der *beiden* Blenden sich bewegen, treffen auf die Endglaswand auf, auf der sie, sich kondensierend, einen Metallspiegel solcher Form und Größe bilden, wie ein Lichtstrahl der aus dem Dampfraum herauskäme einen Lichtfleck geben würde. Wurde in diesen Atomstrahl ein fester Körper gebracht, so warf dieser einen „Schatten", er zeichnete sich im Niederschlag als nicht verspiegelte Fläche ab. Ist das Vakuum, durch welches der Atomstrahl fliegt, nicht genügend gut, so wird derselbe diffus und entsprechend der Niederschlag verwaschen. Durch dieses Experiment wird die geradlinige Fortpflanzung des Atomstrahls, also die *geradlinige Bahn des einzelnen ungestört fliegenden Atoms* bewiesen, und die Störung der Geradlinigkeit infolge von Zusammenstößen der Strahlatome mit anderen Atomen gezeigt.

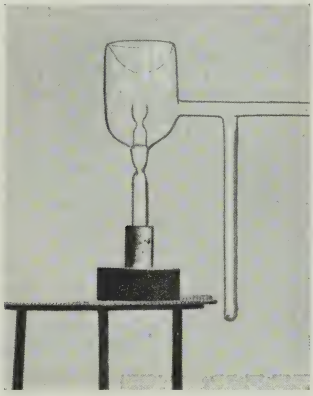


Abb. 2.

Der folgende Versuch demonstriert weiter die vollständige Analogie zu Lichtstrahlen. Abb. 3 gibt eine Photographie eines Atomstrahlversuches mit Antimon. Der Strahl ging durch eine ~ 10 cm lange Röhrenblende von ~ 2 mm Durchmesser und fiel auf ein gereinigtes, nicht gekühltes Glasplättchen; im Strahlengang befand sich quer ein dünner Draht. Niederschlag 1 ist mit weiter Blende an dem Ofenraum, also großer „strahlender" Fläche, 2 mit engerer und 3 mit sehr enger Blende, praktisch punktförmiger „Strahlenquelle", aufgenommen. Man sieht im ersten Fall sehr deutlich den Halbschatten in dem mittleren Teil, bei 2 nur noch schwach; bei 3 mit praktisch „punktförmiger Strahlenquelle" sind Niederschlag und Schatten außerordentlich scharf begrenzt. Die Versuche wurden bei gleichem Vakuum unmittelbar hintereinander aufgenommen und zeigen deutlich die vollständige Analogie im Fortpflanzungsverhalten zwischen Atomstrahlen und Lichtstrahlen.

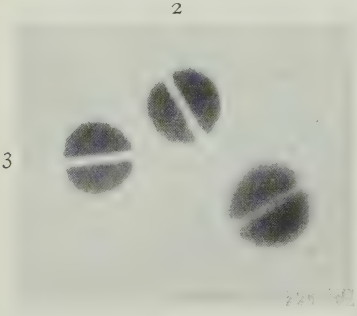


Abb. 3.

DUNOYER (*5*) konnte den geradlinigen Atomstrahl von Natrium direkt sichtbar machen dadurch, daß ein Natrium*lichtstrahl* senkrecht

zur Fortpflanzungsrichtung des Natrium*atomstrahls* diesen durchsetzte. Die normalen Natriumatome des letzteren werden durch das Licht der *Na-D*-Linien zur Resonanz angeregt, senden also selbst *D*-Strahlung aus: Wo sich Atomstrahlen und Lichtstrahlen schneiden, leuchtet der Atomstrahl. Leichter (und zu Demonstrationszwecken sehr geeignet) gelingt dies durch elektrische Anregung über zwei in Seitenrohren eingeschmolzene Elektroden, an welche ein kleines Induktorium gelegt wird.

Es scheint naheliegend, diese Methode zur Messung der „Leuchtdauer" der Atome zu verwenden. Doch zeigt eine Überschlagsrechnung, daß bei der aus anderen Phänomenen erschlossenen Leuchtzeit der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-8} sec die Wegstrecke des „leuchtenden" Atoms nur von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-4} ist. Man hat deshalb solche Versuche noch nicht ausgeführt. Nicht zu verwechseln sind mit diesem möglichen Atomstrahlversuch ähnliche Versuche von Wood (*22*), (vgl. auch Foote und Mohler (*9*)) u. a. über die Dauer der sichtbaren Bandenfluoreszenz eines dichten Quecksilberdampfstrahls: ein Leuchten, das ja an sich schon an die Bildung von Molekülen durch Atomzusammenstoß und an Zusammenstöße dieser Moleküle — nach Franck und Grotrian (*8*) — gebunden ist.

A. G. Worthing (*23*) untersuchte die Frage, ob die Verdampfungsgeschwindigkeit von Wolframdrähten in einem starken elektrischen Felde sich ändert. Ein Faden wurde mit einer sehr eng gewickelten starkdrähtigen Wolframspirale umgeben und — im Hochvakuum — auf die konstant gehaltene Temperatur von 2500 abs bzw. 2780 abs gebracht. Gemessen wurde die Änderung des elektrischen Widerstandes während mehrstündiger Glühdauer, abwechselnd mit starkem und schwachem elektrostatischen Feld zwischen Faden und Spirale; letzteres sollte dafür sorgen, daß auch bei der Verdampfung ohne Feld die Glühelektronen den Draht nicht verlassen konnten. Die Feldstärke an der Oberfläche des 0,020 mm dicken Glühdrahtes wurde bis zu $3{,}2 \times 10^6$ Volt cm^{-1} gesteigert.

Verschiedene — mit verschiedenen Drähten ausgeführte — Versuche ergaben sich widersprechende Resultate. Während die infolge Verdampfen (und damit Dickenabnahme des Drahtes) eintretende Widerstandsvermehrung in manchen Fällen gänzlich unabhängig vom Feld war, gaben andere Versuche ein positives Ergebnis: schnellere Abnahme mit Feld als ohne Feld. Doch dürfte dieses — dem Verlauf der Kurven nach — auf irgendeinen sekundären Vorgang zurückzuführen sein, so daß eine *direkte* Beeinflussung der Verdampfungsgeschwindigkeit durch elektrostatische Kräfte bisher nicht als nachgewiesen angesehen werden kann. Daß in der Metalloberfläche oder einer sie umgebenden quasi adsorbierten Metalldampfschicht etwa vorhandene *Ionen* als Anodenstrahlen durch das elektrostatische Feld herausgezogen werden, ist ja selbstverständlich.

Über die Ausbildung und die Form der durch Atomstrahlen erzeugten Niederschläge sind eine ganze Reihe von Untersuchungen ausgeführt, jedoch sind die Ergebnisse teils so widersprechend, daß offensichtlich nicht alle in Betracht kommenden Faktoren berücksichtigt oder bekannt sind. Die erste Frage ist die, ob überhaupt ein auf eine feste Oberfläche auffallendes Atom auf dieser haften bleibt oder ob es reflektiert wird. Man findet, daß je nach den Bedingungen alle Übergänge zwischen quantitativem Haften und vollständiger „Reflexion" eintreten können. Das Haftenbleiben eines Atomstrahl niederschlags ist insofern in erster Linie von der Temperatur der Auffangeplatte und dem Siedepunkte der Atomstrahlsubstanz abhängig als bei genügend tiefer Temperatur der Auffangeplatte — soweit man weiß — *alle* Atome *aller* Elemente (und auch Moleküle) beim ersten Aufprallen kondensiert werden. Ganz wesentlich in Betracht kommen aber auch noch folgende Faktoren: chemische Reaktionen zwischen auffallender und auffangender Substanz, die Strahldichte des Atomstrahls, die Größe der von den Atomen getroffenen Fläche, das Material der Auffangefläche und die Beschaffenheit ihrer Oberfläche und möglicherweise die Kristallform und die Kristallisationsfähigkeit der auffallenden Substanz.

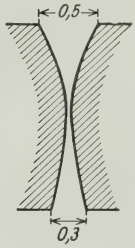


Abb. 4a.

Der Einfluß der Strahldichte ist leicht durch den Versuch nachzuweisen, wenn man Atomstrahlen eines solchen Materials auf eine Fläche auffallen läßt, welches normalerweise nicht haften bleibt, sondern reflektiert wird. Dann zeigt sich, daß mit sehr niedriger Strahldichte auch nach sehr langer Zeit überhaupt kein Niederschlag erhalten wird, während seine Ausbildung bei großer Strahldichte fast momentan erfolgt.

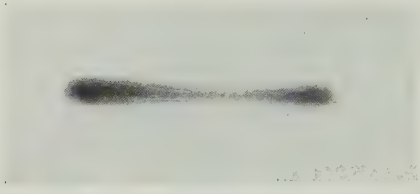


Abb. 4b.

Der Einfluß der Strahldichte ist bei folgendem Versuch von A. CILLIERS (*3*) ausgeschaltet, welcher einen andern Faktor für die Niederschlagsbildung einer Substanz zeigt, deren Atome an nicht gekühlter Glasfläche mäßig stark reflektiert werden. Antimon wurde aus einem Öfchen mit einer strahlenden Öffnung von 1 mm² verdampft. In 9 cm Entfernung von ihr stand senkrecht zum Strahlengang ein Glasplättchen, unmittelbar vor ihm eine Blende solcher Form, wie sie Abb. 4a zeigt. Ihre Mitte war 0,06 mm breit. Wurde das Metall nun verdampft, so entstand nach einigen Minuten bereits ein Niederschlag oben und unten, also hinter den weiten Teilen der Blende. Mit zunehmender Verdampfungszeit wuchs dieser Niederschlag gleichmäßig nach oben

und unten. Abb. 4b zeigt eine Mikrophotographie dieses Niederschlags: Während der Niederschlag hinter den weiten Blendenteilen schon dick ist, kommt in der Mitte gerade der erste Anflug eines sichtbaren Niederschlags heraus. Läßt man den Versuch jetzt nur noch ganz kurze Zeit weiter gehen, so verdickt sich schnell auch der mittlere Teil. Durch die Versuchsanordnung ist eine gleichmäßige Strahldichte auf der bestrahlten Fläche garantiert: Die Schnelligkeit der Ausbildung des Niederschlags hängt also von der Größe der bestrahlten Fläche ab. Erst wenn einmal ein Niederschlag vorhanden ist, ist seine Verdickung durch die folgenden auftreffenden Atome normal. Letztere Erscheinung bildet die Erklärung für eine von LANGMUIR angegebene Methode zur „Entwicklung" unsichtbarer Metallniederschläge: Läßt man auf ein Glasplättchen, welches einen solchen Niederschlag irgend eines Metalls trägt, einen Cadmiumatomstrahl großer Öffnung aber nicht zu großer Strahldichte auffallen, so bleiben die Cd-Atome an den Stellen, an welchen schon Metall sitzt, hängen, während die umgebenden Glaspartien nicht beschlagen werden.

Zweifellos chemischer Art sind die Gründe für das leichte Haften von Natriumatomen an Glas. Auch an Aluminium und Zinkflächen — die wenn auch poliert doch immer mit einer Oxydschicht bedeckt — bleiben Na-Atome hängen, während sie von Kupfer, Nickel und Eisen stark reflektiert werden. Cadmiumatome und Quecksilberatome zeigen dagegen das bevorzugte Hängenbleiben an Glas nicht. Quecksilberatome werden von nicht gekühlten Flächen zum weitaus größten Teil reflektiert. KNUDSEN kommt aus Messungen zu dem Schluß, daß von etwa 10^4 auf Glas auffallenden Atomen nur eines haften bleibt; dagegen findet WEYSSENHOFF (*19*), daß Goldflächen Hg in wesentlich geringerem Maße reflektieren, wobei noch möglichst darauf geachtet wurde, daß immer neue Flächen des Goldes von dem Atomstrahl getroffen wurden. Diese Vorsichsmaßregel ist wichtig, da KNUDSEN (*13, 14*) und WOOD (*20, 21*) gezeigt haben, daß eine Substanz ihre eigenen Atome nicht reflektiert. Doch sind diese Aussagen in dieser Allgemeinheit sicher nicht richtig. Daß ein Niederschlag einer Substanz auch Atome eine andern Substanz weniger stark reflektiert als die — Glas- — Unterlage ist ja schon oben bei Erwähnung der LANGMUIRschen Cadmiumdampfentwicklung gezeigt: die Cd-Atome bleiben in größerer Anzahl an dem schon vorhandenen Metallniederschlag hängen als an der nicht beschlagenen Glasfläche. Daß aber die Reflexion sowohl hierbei als auch an Atomstrahlniederschlägen gleicher Substanz noch sehr beträchtlich ist, folgt eindeutig aus vielen Beobachtungen des Verfassers. Auch über das „Reflexionsgesetz" der Atomstrahlen, welches KNUDSEN (*13*) und WOOD (*20*) untersucht haben, sei hier soviel gesagt, daß die generelle Gültigkeit des Cosinus-Gesetzes sich nicht bestätigt hat. Doch sollen diese Versuche erst weitergeführt werden, ehe einzelne Angaben gemacht werden. Es ist keine Frage, daß auch für diese Probleme die Strahldichte und die

Größe der bestrahlten Fläche von Bedeutung sind, daß man es also mit einem recht unübersichtlichen Fragenkomplex zu tun hat.

Was nun schließlich den besonders wichtigen Einfluß des Siedepunktes der Atomstrahlensubstanz oder des Dampfdrucks der Atomstrahlensubstanz und der Temperatur der Auffängefläche betrifft, so haben hierüber KNUDSEN (*14*) und WOOD (*21*) Daten veröffentlicht, die allerdings ohne Zweifel nur für die von ihnen angewandten Verhältnisse gültig sind, ja, nach allem was oben gesagt ist, gar nicht generell gültig sein können.

Als „Faustregel" kann man sagen, daß die Atomstrahlen aller Elemente, deren Siedepunkt über 1500° C liegt, auch bei kleiner Strahldichte und Fläche auf Glasflächen von Zimmertemperatur haften bleiben. Hierzu gehören nach eigenen Versuchen *Ag, Cu, Au, Sn, Fe, Ni.* Die zwischen 1300 und 1500° siedenden Substanzen *Bi, Sb, Pb, Tl* verlangen, um auch bei kleiner Strahldichte und sehr kleiner bestrahlter Fläche auf Glas beim ersten Aufprallen niedergeschlagen zu werden, gekühlte Flächen; über die erforderlichen Kühltemperaturen sind keine Messungen gemacht; man kühlte stets auf etwa — 150°. Bemerkenswert ist, daß auch Manganatomstrahlen nur auf gekühlten Flächen haften bleiben, so daß diese Beobachtung in Verbindung mit den eben genannten Erfahrungstatsachen auf einen niedrigen Siedepunkt des Mangans hindeutet, wie er ja auch aus Angaben von LORENZ und HEUSLER folgt, während GREENWOOD und RUFF-BORMANN höhere Siedetemperaturen angeben. Jedoch wird zu beachten sein, daß der Dampfdruck des festen Mangan bereits so hoch ist, daß schon bei 800—900° C (Schmelzpunkt ~ 1250° C) recht intensive Atomstrahlen erhalten werden.

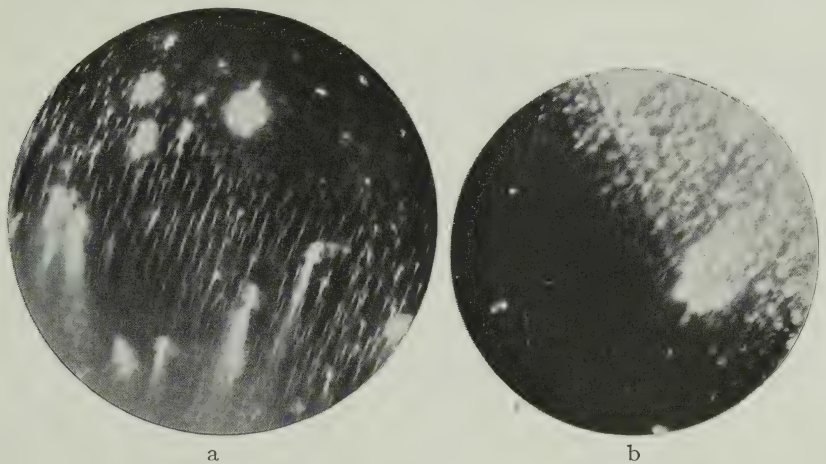
KNUDSENS Messungen über die Temperaturen, oberhalb welcher auf Glas sich Atomstrahlen der betreffenden Elemente nicht mehr niederschlagen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Quecksilber	— 130° bis — 140° C.
Zink, Cadmium, Magnesium	zwischen — 183° und — 78° C.
Kupfer	zwischen 350° und 575° C.
Silber	über 575° C.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Zahlen keine Allgemeingültigkeit beanspruchen können, sondern nur für die Versuchsbedingungen gelten, unter denen sie gewonnen sind: denn Hg schlägt sich auf Gold schon stark, Natrium auf Glas sehr stark nieder ohne Kühlung.

Die Frage nach der *Form* der durch Atomstrahlen gewonnenen Metallniederschläge ist vor allem bezüglich der *Dicke* der Niederschläge zu differenzieren und sodann wieder nur mit Angabe der speziellen Versuchsbedingungen eindeutig zu beantworten.

VOLMER und ESTERMANN (*18*) haben aus einer indirekten, ESTERMANN (*7*) aus einer direkten Methode Aufschluß über die Struktur solcher Niederschläge erhalten. In der erstgenannten Untersuchung wird Quecksilber auf eine gekühlte Fläche destilliert und der Widerstand der sich ausbildenden Schicht gemessen: man fand zunächst trotz stark wachsender Niederschlagsmengen sehr hohe Widerstandswerte, welche dann *plötzlich* bei einer gewissen mittleren Schichtdicke auf kleine Werte herabgingen: Es bilden sich zunächst einzelne Kriställchen, ohne oder mit ganz losem Zusammenhang, die anfänglich allein wachsen mit Hilfe der auch in den Zwischenräumen auffallenden Atome, und erst wenn eine bestimmte Dicke dieser Kriställchen überschritten ist, wachsen diese Kristalle zusammen. ESTERMANN untersuchte „unsichtbare" Silberniederschläge bekannter Dicke ultramikroskopisch und fand, daß von



a b

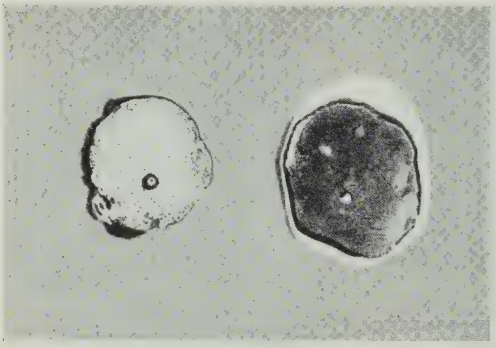
Abb. 5.

einer gleichmäßigen Bedeckung der Auffangeschicht keine Rede ist: der Niederschlag besteht aus getrennt voneinander liegenden Kriställchen, deren jedes mindestens 1000 Atome enthalten muß. Abb. 5a zeigt eine Mikrophotographie eines solchen ultramikroskopischen Bildes einer Silberschicht von „der mittleren Dicke" — d. h. unter Annahme gleichmäßiger Verteilung der Masse des aufgefallenen Silbers über die ganze bestrahlte Fläche — von 3×10^{-9} cm, Abb. 5b das Bild des Randes einer dickeren Schicht.

KAHLER (*12*) untersuchte dickere durch Atomstrahlen (oder Verdampfung) erzeugte Niederschläge von Silber und einigen anderen Metallen nach der HULLschen röntgenographischen Methode und fand keine Interferenzlinien, er bezeichnet solche Niederschläge als amorph.

Verfasser hat selbst durch Atomstrahlen gewonnene Silberniederschläge nach der DEBYE-SCHERRERschen Methode untersucht und im

Widerspruch zu den oben genannten Versuchen normale Pulverinterferenzen gefunden. Der Niederschlag wurde auf einem dünnen Glimmerplättchen aufgefangen, welches dann zu einem Stäbchen von $\sim$ 1,5 mm Durchmesser gerollt in die Kamera eingesetzt wurde. Der Silberniederschlag war dabei so dick, daß er mit einem Rasiermesser losgelöst werden konnte und einen wenn auch äußerst zerbrechlichen, so doch gerade noch in sich zusammenhängenden Film bildete. Aus den Aufnahmen ergab sich eine Gitterkonstante des flächenzentrierten Silbers von 4,077, während sich aus Molekulargewicht und Dichte $4{,}076 \times 10^{-8}$ berechnet. Der Widerspruch dürfte sich lösen, wenn man berücksichtigt, daß die Form des Niederschlags, so ganz besonders bezüglich der Größe und Lagerung der sich ausbildenden Kriställchen, sehr weitgehend von den Bedingungen abhängt, unter welchen er gewonnen wurde, so besonders von der Strahldichte und von der Temperatur der Auffangeplatte. Der Einfluß des letztgenannten Faktors ist schon von TIEDE und BINBRÄUER (*17*) in makroskopischen Versuchen bei einigen Metallen gefunden worden. Es wurde stets mit sehr großer Strahldichte und mit großem Öffnungswinkel der Atomstrahlen gearbeitet, wobei sich auch solche Substanzen, welche normalerweise reflektiert werden, sogar an stark geheizten Flächen niederschlagen. Dabei wurde z. B. gefunden, daß sich auf heißen Auffangeflächen, deren Temperatur jedoch beträchtlich unter dem Schmelzpunkt liegt, stets ein mikroskopisch erkennbarer kristallinischer Niederschlag ausbildet. Kalte Flächen erhalten bei niedriger Dichte des auftreffenden Atomstrahls einen metallischen Glanz, bei sehr hoher Dichte dunklen Glanz, bisweilen tief schwarze Farbe („Mohr"-Niederschlag). Ein auf einer 250 °warmen Platte niedergeschlagener dichter Dampfstrahl zeigt deutlich sechsseitige Tafeln, während bei kalter Fläche (15 °C) warzenartige Gebilde entstehen. Solche Formen eines Bleiniederschlags zeigt die folgende Abb. 6. Beide sind auf wassergekühlter Fläche aufgefangen. Man sieht die warzenförmige Oberfläche, reflektierend bei einer bestimmten Strahldichte (a) und schwarz (b) nach weiterem Aufdampfen einer geringen Menge mit sehr hoher Strahldichte auf einen anfangs glänzenden Niederschlag. Quantitative Messungen über die Zusammenhänge zwischen Form und Strahldichte hat der Verf. noch nicht aus-



a b

Abb. 6.

geführt. Blei, Zinn, Wismuth, Silber schlagen sich fast stets in zusammenhängender Form nieder, während Niederschläge aus Kupfer, Mangan und Gold oft aus lose zusammenhängenden Blättchen bestehen.

Natürlich hängt das Aussehen einer Schicht überhaupt sehr stark von der Dicke ab. Stellt man einen dünnen, keilförmigen Niederschlag her, so dick, daß die dicksten Stellen gerade metallische Reflexion zeigen, so erscheinen im reflektierten Lichte die dünneren Randpartien weißlich; im durchgehenden Licht ist die mittlere zusammenhängende Schicht durchscheinend, also hell, die Ränder dagegen sind dunkel: hier liegen die Metallkriställchen noch so weit voneinander, daß eine Zerstreuung des einfallenden Lichtes eintritt: die Mitte entspricht einer durchlässigen dünnen Wasserschicht, der Rand dem zerstreuenden undurchsichtigen Nebel.

Experimentell von Bedeutung ist die Möglichkeit, unsichtbare Metallniederschäge auf nicht metallischer Unterlage „entwickeln" zu können, d. h. so weit zu verdicken, daß sie sichtbar werden. Die Methode ist an sich bekannt als „physikalische Entwicklung". Das mit Atomstrahlen belegte Plättchen wird in eine 1—2%ige Hydrochinonlösung, der reichlich Gummi arabicum oder Dextrin als Schutzkolloid zugesetzt wird, gebracht. Gibt man nun einige Tropfen 1%ige Silbernitratlösung zu, so schlägt sich das atomar ausfallende Silber nur an den Stellen nieder, an welchen schon Metallniederschlag vorhanden war. Es gelingt fast alle Metalle hiermit zu entwickeln, ausprobiert sind Ag, Cu, Au, Sn, Mn, Bi, Pb, Sb, Tl, jedoch entwickelt sich letzteres nicht mehr mit Sicherheit unter Erhaltung der ursprünglichen Form des Niederschlags. Welche Minimumdicken sich noch entwickeln lassen, haben Estermann und Stern (*6*) für Silber und Kupfer untersucht. Die Menge der auf das Plättchen aufgefallenen Silbermenge kann aus der Menge des verdampften Silbers und den geometrischen Dimensionen des Atomstrahls unter der Annahme, daß der „Absorptionskoeffizient" der getroffenen Fläche für die Atomstrahlen = 1 ist, genau berechnet werden. Flächen, welche mit einer „mittleren Dicke" von 2×10^{-9} cm Silber belegt waren, wurden noch entwickelt. Zum Vergleich seien folgende Daten nebeneinander gestellt:

Niedrigste entwickelbare „Schichtdicke" 2×10^{-9} cm,
„atomare" Silberschichtdicke $2{,}6 \times 10^{-8}$ cm,
ohne Entwicklung sichtbare Schicht $\sim 5{,}1 \times 10^{-8}$ cm.

Es scheint interessant, hiermit die Ergebnisse der Untersuchungen von Sissingh (*15*) und seinen Schülern zu vergleichen: Die Dicke der dünnsten Rauch- oder Ölschicht, welche infolge Änderung der Polarisation des reflektierten Lichtes auf flüssigen Quecksilberoberflächen noch wahrgenommen werden konnte, ist von der Größenordnung 3×10^{-8} cm.

Ob die angegebenen Daten mit der Ausdehnung des Niederschlags variieren, ist nicht untersucht. Kupfer ließ sich mit gleicher Empfindlichkeit nach dem gleichen Rezept entwickeln. Auch Versuche mit der schon oben erwähnten Cadmiumdampfentwicklung führen ungefähr zur gleichen minimalen entwickelbaren Schichtdicke. Besonders wichtig ist, daß die ursprüngliche Form des Niederschlags bei dieser Entwicklungsmethode erhalten bleibt.

Die dünnsten noch entwickelbaren Schichten entwickeln sich — mit der chemischen Methode — dann nicht mehr zu zusammenhängenden Niederschlägen, wenn unter Annahme gleichmäßiger Bedeckung eine Schichtdicke von einer Atomstärke oder weniger sich berechnen würde. Die entwickelten Niederschläge bestehen aus einzelnen getrennt voneinander liegenden Konglomeraten und erhalten z. B. niemals den normalen Metallglanz (ESTERMANN und STERN).

Versuchen wir nun uns aus dem mitgeteilten Beobachtungsmaterial ein Bild über den Mechanismus der Ausbildung eines Metallniederschlags aus dem Atomstrahl zu machen, so kommen wir zwanglos zu Vorstellungen, welche den von VOLMER und ESTERMANN (*18*) entwickelten entsprechen. Wir betrachten zunächst solche Atome auf einer derartigen Unterlage, daß keine „Reflexion" eintritt. Jedes auffallende Atom bleibt auf der Oberfläche, jedoch keineswegs an der Stelle, auf welche es zuerst aufgetroffen ist. Vielmehr wird es sich nun auf der Oberfläche hin und her bewegen und so die Möglichkeit haben, ein anderes an anderer Stelle aufgetroffenes Atom zu treffen. Die Bewegung dieser zwei wird kleiner werden, und wenn eine genügende Zahl von Atomen sich vereinigt hat, ist ein ruhender Kristallisationskern gebildet, an dem sich nun andere Atome anlagern, seien es direkt im Strahl auf ihn aufprallende oder auf der Oberfläche sich bewegende, an ihn anstoßende Atome. Die Ausbildung separater Kriställchen wird die Folge sein, wie sie in den ultramikroskopischen Versuchen von ESTERMANN und den Durchlässigkeitsversuchen des Verf. unmittelbar in Erscheinung treten. Ob auch bei beliebig kleiner Strahldichte im Atomstrahl sich ein Niederschlag ausbildet — ob die Atome nicht doch wieder verdampfen oder ob sie einzeln beliebig weit auf der Oberfläche diffundieren können — ist nicht bekannt.

Weiter die Atome, welche „reflektiert" werden. Die Reflexion der Atome ist nach Versuchen von KNUDSEN, WOOD, LANGMUIR keineswegs eine reguläre Reflexion, sondern ein „Wiederverdampfen" — wenn auch ein gewisser Betrag wahrer Reflexion vorhanden zu sein scheint. Der Unterschied zwischen den beiden Fällen — keine Reflexion und Reflexion — bezüglich der Ausbildung des Niederschlags ist also der, daß die Verweilzeit der Atome der zweiten Art kürzer ist: und in der Tat gelingt es ja auch bei Erhöhung der Strahldichte von solchen Atomen einen Niederschlag zu erhalten: die Wahrscheinlichkeit, daß sich mehrere

Atome vor der Wiederverdampfung auf der Fläche treffen, wächst mit der Zahl der auftreffenden Atome. Auch der beobachtete Einfluß der bestrahlten Fläche stimmt mit diesem Bilde überein.

Schließlich ist bei sehr großer Strahldichte noch an einen zweiten Vorgang zu denken: an die Zusammenstöße der reflektierten Atome mit den im Strahl ankommenden im Gasraume von der Auffangefläche. Ein von der Oberfläche zurückfliegendes Atom verläßt diese mit geringerer Geschwindigkeit als der, mit welcher es ankam (auch dieses folgt aus KNUDSENS und WOODS Beobachtungen). Ist die Strahldichte nun sehr groß, so werden durch Zusammenstöße der ankommenden und der rückläufigen Atome letztere wieder zur Auffangefläche zurückgeworfen: Die Atom strahlqualitäten gehen vor der Schicht verloren, es entsteht eine „übersättigte *Dampfschicht*" vor der Fläche, welche sich auf dieser kondensiert.

Eine auf den ersten Blick sehr eigenartige Konsequenz dieser Ausbildung einer Dampfschicht wurden bei Versuchen mit Bi, Pb, Tl und besonders mit Na experimentell gefunden: Begrenzt man den Na-Atomstrahl durch Glasblenden, so werden die auf die Ränder der Blenden auftreffenden Atome niedergeschlagen, die in die freie Öffnung laufenden hindurchgehen. Nimmt man statt Glasblenden solche aus Eisen — Eisen „reflektiert" Natrium —, so wird die Intensität des durchlaufenden Atomstrahls auf einen Bruchteil seines früheren Wertes geschwächt: Vor der Blende bildet sich eine den Atomstrahl „absorbierende" Natriumdampfschicht aus.

Zur direkten Messung der grundlegenden Größen der kinetischen Gastheorie scheint DUNOYER die Atomstrahlen nicht verwendet zu haben: wenigstens ist eine Veröffentlichung solcher Versuche, auf die er 1912 hinweist, nicht erfolgt. Erst O. STERN (*16*) und M. BORN (*2*) führten 1919—1920 solche Versuche durch: es gelang die thermische Molekulargeschwindigkeit und die freie Weglänge von Atomen zu messen.

Nach der kinetischen Gastheorie ist die Energie der fortschreitenden Bewegung einer Molekel der Masse m $^1/_2\, m\, v^2 = {}^3/_2\, kT$, oder nach bekannten Umrechnungszahlen, die *Geschwindigkeit* $v = 15790 \sqrt{\frac{T}{M}}$ cm . sec^{-1}, wobei zunächst für alle Molekeln des Molekulargewichtes M bei der Temperatur T gleiche Geschwindigkeit angenommen werden soll. Mit dieser Geschwindigkeit fliegen die Atome α der Abb. Ib aus dem Raume A in den Raum B. Nun möge das System Abb. Ib rotieren, etwa um die Austrittsblende des Atomstrahls als Drehachse. Dann wird sich der Niederschlag auf der Wandung B verlegen, weil diese sich ein Stück fortbewegt hat, während die Atome den Raum B durchfliegen. Ist diese Zeit t, also die Geschwindigkeit der Atome $v = \frac{r}{t}$ (r der Radius der Halbkugel B) und dreht sich das

ganze System $n$mal pro Sekunde, so bewegt es sich während der Zeit t um die Strecke $s = 2\pi r n t \cdot s$, die Verlagerung des Atomstrahlniederschlags hängt also mit der Geschwindigkeit der durch B fliegenden Atome zusammen gemäß

$$s = 2\pi n \frac{r^2}{v}; \quad v = 2\pi n r^2 \frac{1}{s}.$$

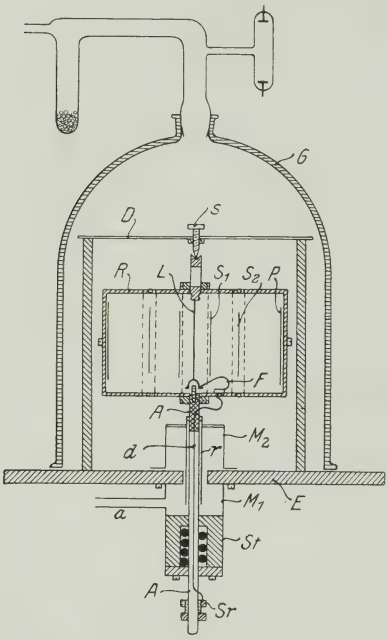


Abb. 7 (aus Ztschr. f. Phys. II, 51, 1920).

Hierin sind alle Größen rechts durch das Experiment zu bestimmen, also v zu berechnen. Diesen Versuch hat O. STERN so ausgeführt, daß einmal der Apparat links, das andere Mal rechts herum rotierte, so daß auf der Wandung, einer polierten Messingplatte als Niederschlagsplatte, zwei Niederschläge im Abstand $2s$ entstanden.

Die genaue Auswertung muß die MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung berücksichtigen. Ihre Existenz wird durch das Experiment selbst in auffälliger Weise demonstriert: Während der Atomstrahlniederschlag mit ruhendem Apparat schmal und scharf ist, wird er im Rotationsversuch breit mit verwaschenen Rändern. Es findet direkt eine Geschwindigkeitsdispersion statt. Diese Frage ist theoretisch von STERN (*16*) gleichfalls behandelt worden.

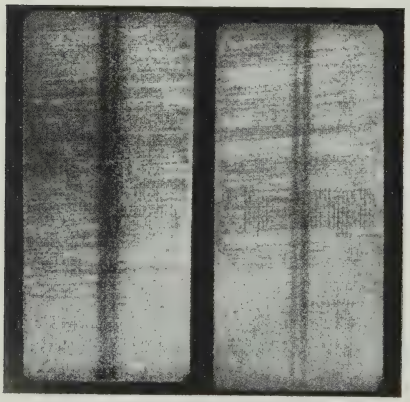


Abb. 8 (aus Ztschr. f. Phys. III, 420, 1920).

Die Anordnung des STERNschen Versuchs ist aus Abb. 7 leicht zu erkennen; bemerkt sei nur, daß die Silberatomstrahlen von dem in der Rotationsachse verlaufenden versilberten Platindraht L ausgingen. Das schwierige Problem der hohen Tourenzahl der ganzen Apparatur im Vakuum wurde durch Konstruktion einer die Achsendurchführung bildenden Stoffbüchse, die durch das Rohr a besonders evakuiert wurde gelöst.

Abb. 8 zeigt das Ergebnis eines Versuches, und die folgenden Zahlen geben einige Messungsresultate, die mit Silber als Atomstrahlsubstanz erhalten wurden:

Temperatur des verdampfenden Silbers $\sim$ 1500° ab.

Tourenzahl	n Umdrehungen pro Sek.	$2s$ mm	v m · sec^{-1}
1500	25	0.7—0.8	560—640
2400	40	1.12	643
2700	45	1.26	675

Hierbei ist als $2s$ der Abstand der Mitten der beiden abgelenkten Niederschläge gemessen. Die kinetische Theorie verlangt 584 m · sec^{-1} bzw. unter Berücksichtigung des Umstandes, daß von den schnellen Molekülen im Dampfraum mehr ausströmen als von den langsamen (O. Stern (*16*)) 672 m · sec^{-1}. In Anbetracht der — einzigen — Unsicherheit der Messung, nämlich der Frage, welcher Punkt des abgelenkten Strahls der berechneten Geschwindigkeit entsprechen soll, ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie vollkommen hinreichend und zweifellos weiter zu verbessern.

Die Bornsche (*2*) Methode zur Bestimmung der *freien Weglänge* ist im Prinzip die gleiche, die J. Franck und G. Hertz 1912 ausführten. Eine Gruppe von N_o Atomen I, ein Atomstrahl, bewege sich in der Richtung l durch eine ruhende Gruppe von gleichen Atomen II hindurch. Infolge der Behinderung der fortschreitenden Bewegung der Atome I durch die Zusammenstöße mit den Atomen II wird nach einer Strecke l die Zahl der im ursprünglichen Atomstrahl ruhenden Atome N_o auf N gesunken sein gemäß

$$N = N_o e^{-\frac{l}{\lambda}},$$

λ ist dann die freie Weglänge.

Franck und Hertz „markierten" die Atome I zur experimentellen Unterscheidung von den Atomen II durch Zufügen einer elektrischen Ladung zu I. Indem ein elektrisches Feld an diesen geladenen Atomen (Ionen) angriff, erhielten sie eine bestimmte Geschwindigkeit in einer Richtung (l). Durch passende Wahl eines Gegenfeldes wird erreicht, daß alle Ionen, welche einen Zusammenstoß mit einem auch nur geringfügigen Energieverlust erlitten während des Durchlaufens der Strecke l, nicht auf die Auffangeplatte gelangen, deren Aufladung die Anzahl der auftreffenden Ionen mißt. Aus Kombination von Messungen bei verschiedenen Drucken und verschiedenen Laufstrecken der Ionen l ergibt sich in leicht übersehbarer Weise λ.

M. Born verwendet zwei verschiedene Arten von Atomen I und II, nämlich Silber in Luft oder Wasserstoff. Die Silberatome verdampfen (s. Abb. 9) von dem geschmolzenen Metall S. Durch die Blende R wird ein Teil der Atome unter geometrisch gegebenem Öffnungswinkel nach Q hindurchtreten. P_1, P_2, P_3, P_4 sind zentrisch durchbohrte Platten, deren jede ein Glasplättchen G trägt. Die Quadranten $G_{1\ldots4}$ liegen

so übereinander, daß sie sich gegenseitig keine Atome wegfangen. Die Menge des Silbers, welches sich auf den Plättchen G_1 bis G_4 niederschlägt, wenn praktisch kein Gas in dem Apparat vorhanden ist, nimmt also von unten nach oben entsprechend den geometrischen Beziehungen zwischen Strahlergröße, Weite von R und Abstand der Platten von R ab. Wird Luft von gemessenem Drucke eingelassen, so werden eine Anzahl Silberatome durch Zusammenstöße aus der geradlinigen Flugbahn geworfen und so nicht mehr auf die Plättchen auffallen. Sind M_1^o, M_2^o bzw. M_1^p, M_2^p die auf den Plättchen 1 und 2 bei Hochvakuum bzw. Druck p niedergeschlagenen Mengen, so ergibt sich aus

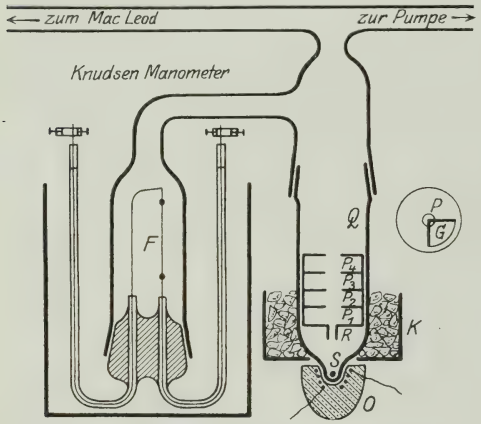


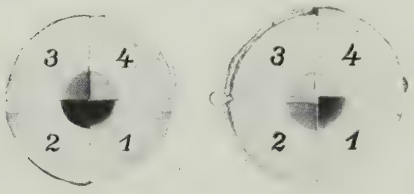
Abb. 9 (aus Physikal. Ztschr. XXI, 579, 1920).

$$M_i^p = M_i^o e^{-\frac{l_i}{\lambda}}$$

unmittelbar aus zwei Messungen

$$\lambda = \frac{l_2 - l_1}{\log\left(\frac{M_2^o}{M_1^o} \cdot \frac{M_1^p}{M_2^p}\right)}.$$

Abb. 10 zeigt nach Durchsichtigmachung durch Jodieren zwei Versuchsreihen: die verschiedenen Silbermengen, im durchfallenden Licht photographiert, auf den Plättchen 1—4 bei Hochvakuum und bei $p = 5{,}8 \times 10^{-3}$ mm. Es ist deutlich der viel schnellere Abfall der Silbermenge beim zweiten Versuch an der Durchlässigkeitszunahme von 1—4 zu sehen. BORN und BORMANN erhielten die vorläufigen Werte:



$p = 0$ $p = 5.8 \times 10^{-3}$ mm
Abb. 10.

Luft $\begin{cases} p = 5{,}8 \times 10^{-3} & \lambda = 1{,}7 \text{ cm} & p\lambda \times 10^3 = 9{,}9 \\ 4{,}5 \times 10^{-3} & 2{,}4 & 10{,}8 \end{cases}$ Mittel **10,4.**

Aus MAXWELLS Theorie

$$\sigma^2 = \frac{1}{\pi \lambda N^1 \sqrt{1 + \frac{MT^1}{M^1 T}}} = \frac{0{,}0662 \times 10^{-16}}{\lambda p}$$

(N^1 = Zahl der Luftmoleküle pro ccm $= 3{,}56 \times 10^{16} \times p_{mm\,Hg}$, M^1 Molekulargewicht der Luft 30, T^1 Lufttemperatur 300° abs, M_{Ag} 108,

T_{Ag} 1300° abs), σ der Molekularabstand (Summe der Radien der beiden Atomarten)

$$\sigma = 2{,}6 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

während FRANCK und HERTZ für $\sigma_{\text{Luft}} = 2{,}4 \times 10^{-8}$ cm erhalten hatten. Man erhält also zunächst die von der Theorie geforderte Größenordnung.

Diese Methode wurde in den letzten Jahren von M. BORN[1]) und BIELZ weiter ausgebaut. Die Verbesserungen betreffen wesentlich die gleichmäßige Exposition hinreichend großer Flächen in zwei verschiedenen Abständen sowie die Messung der Dicken der jodierten Silberschichten. Ersteres wird so erreicht: in einem Abstand k, von der Silberstrahlenquelle wird ein Plättchen eine bestimmte kurze Zeit dem Atomstrahl exponiert; sodann wird durch eine von außen betätigte magnetischmechanische Vorrichtung dieses Plättchen entfernt und dafür ein zweites in einem größeren Abstand l_2 die gleiche Zeit lang bestrahlt. Dieser Wechsel wird solange fortgesetzt, bis die Plättchen genügend dicken Silberniederschlag zeigen. Die Dickenmessung erfolgt nach Jodierung der Plättchen (nach der WIENERschen Methode) interferometrisch. Abb. 11b zeigt die Lage der Interferometerplatten, welche auf einen Mikroskoptisch gebracht werden. Abb. 11a zeigt den ganzen Strahlengang des Interferometers: Die Interferenzerscheinung im kontinuierlichen Licht wird mit einem mit Spektralapparat verbundenen Mikroskop photographiert. Abb. 12 zeigt die beiden nebeneinander entstehenden Interferenzfiguren, deren eine von der gesamten Luftplatte zwischen Glas—Glas (Abb. 11b), deren andere von der um die AgJ-Schicht verminderten Luftplatte berührt. Die Auswertung der Versuche, die noch nicht veröffentlicht sind, ergibt für σ (Molekularabstand Silber-Stickstoff) Werte zwischen $2{,}4 - 2{,}5 \times 10^{-8}$ cm. Die Genauigkeit der Dickenmessung wird von BIELZ für Gesamtdicken von 250—3500 A° zu 10—20 A° angegeben. Es ist keine Frage, daß eine weitere Aus-

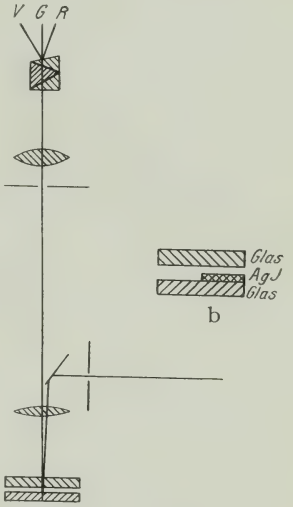


Abb. 11.

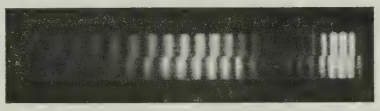


Abb. 12.

[1]) Herrn BORN danke ich herzlich für die Überlassung dieser Angabe, welche die Vollständigkeit dieses Berichtes ermöglichte. Die Untersuchung des Herrn BIELZ erscheint als Göttinger Dissertation.

arbeitung dieser Methodik zur Erreichung sicherer σ-Werte für viele Atome und Moleküle möglich und lohnend ist.

Man muß in den Versuchen von BORN und STERN (neben den bekannten Untersuchungen von PERRIN) die bis heute direktesten experimentellen Beweise für die atomistische Theorie sehen.

Auf andere Untersuchungen, welche mit Hilfe von Atomstrahlen ausgeführt wurden, sei in dieser Abhandlung, welche die experimentellen Grundlagen der Atomstrahlphysik behandeln soll, nur hingewiesen: z. B. die Methode von KNUDSEN zur Bestimmung von Dampfdrucken und die Untersuchungen über die magnetischen Momente von Atomen von O. STERN und dem Verfasser, worüber im letzten Bande dieser Zeitschrift (10) bereits berichtet wurde. Über die Ausdehnung dieser Versuche auf eine größere Zahl von anderen Elementen wird bald an anderer Stelle Mitteilung gemacht werden.

Man sieht aus diesem Berichte, daß noch eine große Zahl von offenen Fragen besteht, deren Beantwortung durch Versuche mit Atomstrahlen möglich erscheint. Vor allem scheint es möglich, die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen und Oberflächen, die in den Begriffen: Akkomodationskoeffizient, Verdampfung, Kristallbildung, Adsorption enthalten sind, durch direkte Experimente zu erkennen.

Literaturverzeichnis.

1. ANTHONY, W. A.: Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. 1894, XI, 142.
2. BORN, M. u. BORMANN: Physik. Zeitschr. 1920, 21, 578.
3. CILLIERS, A. C.: Dissertation Frankfurt a. M. 1924.
4. DUNOYER, L.: C. R. 1911, 152, 592—594.
5. — Le Radium 1913, 10, 400—402.
6. ESTERMANN, J. u. STERN: Zeitschr. f. physikal. Chem. 1923, 106, S. 399.
7. ESTERMANN, J.: Ebenda 1923, 106, S. 403.
8. FRANCK, J. u. W. GROTRIAN: Zeitschr. f. Phys. 1921, 4, 89—99.
9. FOOTE u. MOHLER: The Origin of Spectra 1922.
10. GERLACH, W.: Ergeb. d. exakten Naturwissenschaften Bd. 2, S. 124, 1923.
11. HULL, A. W.: Physical Rev. 1917, 10, 661—696 (sp. s. S. 688).
12. KAHLER, H.: Ebenda 1921, 18, 210.
13. KNUDSEN, M. u. B.: Ann. d. Physik 1915, 47, 697; 1915, 48, 1113.
14. — Ebenda 1916, 50, 472.
15. SISSINGH, R., mit HAAK und mit REESER, K: Amsterdam. Akad. 1918, 21, Nr. 5; 1921, 24, Nr. 1—3.
16. STERN, O.: Zeitschr. f. Physik 1920, 2, 49; 1920, 3, 417; Physik. Zeitschr. 1920, 21, 582.
17. TIEDE, E. u. BIRNBRÄUER, E.: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1914, 87, 129—168.
18. VOLMER, M. u. ESTERMANN: Zeitschr. f. Physik 1921, 7, 1.
19. WEYSSENHOFF: Ann. d. Physik 1919, 58.
20. WOOD, R. W.: Phil. Mag. 1915, 30, 300.
21. — Ebenda 1916, 32.
22. — Proc. Roy. Soc. (A.) 1921, 99, 367—371; vgl. hierzu FOOTE u. MOHLER: Origin of Spectra, Kap. 4.
23. WORTHING, A. G.: Physical Rev. 1921, 17, 239, 418.

Zur Theorie der Elektrolyte.

Von **E. Hückel**, Zürich.

Mit 5 Abbildungen.

Inhaltsübersicht.

Einleitung 200

Allgemeine Gesichtspunkte: Dissoziation der Moleküle in Ionen und elektrische Kräfte zwischen den Ionen. Das besondere Verhalten der starken Elektrolyte 201

I. Abschnitt: Thermodynamische Erscheinungen.

1. Kapitel. Die osmotische Zustandsgleichung starker Elektrolyte für kleine Konzentrationen 209

§ 1. Die Methode zur Bestimmung der osmotischen Zustandsgleichung 209 § 2. Das mittlere elektrische Potential an der Stelle eines Ions. Die charakteristische Länge $1/\varkappa$ 212. § 3. Das Grenzgesetz für den osmotischen Koeffizienten 218. § 4. Die individuellen Abweichungen vom Grenzgesetz bei endlichen Konzentrationen. Berücksichtigung der Ionengröße 221. § 5. Bemerkungen über das Verhalten konzentrierterer Lösungen. Berücksichtigung der Deformierbarkeit der Ionen 223.

2. Kapitel. Allgemeine thermodynamische Grundlagen 226

§ 1. Freie Energie und thermodynamisches Potential 226. § 2. Der allgemeine Ausdruck für das thermodynamische Potential idealer und wirklicher Lösungen. Aktivitätspotentiale und Aktivitätskoeffizienten 227. § 3. Anwendungen auf Gleichgewichte, an denen nur das Gelöste beteiligt ist 231. a) Das Dissoziationsgleichgewicht 231. b) Die Löslichkeitsbeeinflussung vollständig dissoziierter Elektrolyte 232. c) Das elektrische Potential einer reversiblen Elektrode in einer Elektrolytlösung 234. § 4. Anwendungen auf Gleichgewichte, an denen nur das Lösungsmittel beteiligt ist 235. a) Der osmotische Druck 235. b) Die Dampfdruckerniedrigung 235. § 5. Zusammenhang zwischen den Aktivitätskoeffizienten von Lösungsmittel und Gelöstem 238.

3. Kapitel. Theoretisches und Experimentelles über die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte bei kleinen Konzentrationen . . 240

§ 1. Die theoretische Bestimmung der Aktivitätspotentiale und -koeffizienten vollständig dissoziierter Elektrolyte 241. § 2. Rationelle und praktische Aktivitätskoeffizienten 246. § 3. Die experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die Aktivitätskoeffizienten bei kleinen Konzentrationen in wässerigen Lösungen 247. § 4. Bestätigung des Grenzgesetzes an Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung von Brönstedt und K. la Mer 250

II. Abschnitt: Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit starker Elektrolyte.

§ 1. Diskussion der Stromleitungsgleichung. Änderung des Dissoziationsgrades oder Änderung der Beweglichkeiten mit der Konzentration? 257. § 2. Gesichtspunkte zur Berechnung der Veränderlichkeit der Beweglichkeit mit der Konzentration 259. § 3. Ionenkräfte 262. § 4. Elektrophoretische Kräfte 264. § 5. Die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeiten für kleine Konzentrationen 266. § 6. Die molekulare Leitfähigkeit und der Leitfähigkeitskoeffizient 268. § 7. Diskussion des Leitfähigkeitskoeffizienten 270. § 8. Nicht wässerige Lösungsmittel 273.

Vor zwei Jahren brachte der erste Band der „Ergebnisse" aus der Feder von F. Auerbach einen Aufsatz über die neuere Entwicklung der Theorie der Elektrolyte. In diesem Artikel ist die Entwicklung geschildert, welche die Elektrolyttheorie seit der Aufstellung der Dissoziationshypothese durch Arrhenius im Jahre 1887 genommen hat. Es ist dargestellt, wie die vor allem bei den sogenannten starken Elektrolyten ausgesprochenen Abweichungen von den quantitativen Gesetzen, welche auf Grund dieser Hypothese in Verbindung mit der van't Hoffschen Übertragung der idealen Gasgesetze auf die verdünnten Lösungen folgen, dazu geführt haben, neben dem Dissoziationsgleichgewicht nach einer anderen Ursache zu suchen, welche das Verhalten der Elektrolyte erklärt. Man begann jene Ursache in den elektrischen Kräften zwischen den freien Ionen zu sehen. Von diesem schon seit längerer von verschiedenen Forschern vertretenen Gedanken ausgehend, versuchte J. C. Ghosh (*11*) eine quantitative Theorie der thermodynamischen Eigenschaften und der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen zu geben, und der Besprechung der Ghoshschen Arbeiten ist dann in der Hauptsache jener Artikel gewidmet.

Inzwischen hat sich gezeigt, daß die Ghoshschen Überlegungen weder in ihren theoretischen Ansätzen zur Lösung des Problems noch (was dann nicht Wunder nimmt) in ihren Ergebnissen der Wirklichkeit entsprechen. Die theoretischen Unstimmigkeiten in den Untersuchungen von Ghosh haben P. Debye (*1—5*) angeregt, sich mit dem Problem der Elektrolyte zu befassen und eine Theorie zu entwickeln, welche, wie es scheint, imstande ist, den Erscheinungen gerecht zu werden. Von dieser Theorie, ihren Anwendungen und Folgerungen soll in dem vorliegenden Aufsatz die Rede sein.

Da in dem oben erwähnten Artikel schon die Entwicklung des Gegenstandes historisch verfolgt ist, werden wir uns in dieser Hinsicht kurz fassen und nur dasjenige bringen, was wegen des hier angenommenen Standpunktes noch in besonderer Weise beleuchtet werden soll.

Allgemeine Gesichtspunkte: Dissoziation der Moleküle in Ionen und elektrische Kräfte zwischen den Ionen.

Die van't Hoffsche Theorie verdünnter Lösungen stützt sich auf die Übertragung der Gesetze idealer Gase auf den gelösten Stoff. Aus dieser Übertragung folgt, daß der *osmotische Druck und die mit ihm thermodynamisch verknüpften Erscheinungen* wie Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung usw. durch die Zahl der Einzelteilchen des gelösten Stoffes bestimmt sein sollte. Und zwar gilt nach VAN'T HOFF z. B. für den osmotischen Druck P einer Lösung, welche im ccm n Einzelteilchen enthält

$$P = \frac{R}{N} Tn = kTn \qquad (1)$$

($R = 8{,}31 \cdot 10^7$ erg. absolute Gaskonstante, $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl, $k = R/N = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ erg. Boltzmannsche Konstante, T absolute Temperatur.)

Bekanntlich ergeben sich nun bei den Elektrolyten für jene Größen Werte, welche die aus der Anzahl der in Lösung gebrachten „Moleküle" nach VAN'T HOFF berechneten Werte *überschreiten*. Die Deutung hierfür wurde durch die Arrheniussche Dissoziationshypothese gegeben, welche eine Vermehrung der Zahl der gelösten Einzelteilchen durch Zerfall von gelösten Molekülen in Ionen annahm. Da anderseits jene Größen (ausgenommen in gewissen Fällen bei konzentrierten Lösungen) Werte haben, welche *kleiner* sind, als es einem Zerfall aller Moleküle in Ionen entsprechen würde, und die nach VAN'T HOFF berechnete Zahl der Einzelteilchen (bezogen auf die Zahl der in Lösung gebrachten Moleküle) sich als mit der Konzentration, sowie mit Druck und Temperatur veränderlich erweist, nimmt jene Hypothese weiter an, daß ein Gleichgewicht zwischen Molekülen und freien Ionen besteht, welches von der Konzentration, sowie von Druck und Temperatur abhängt. Die quantitative Theorie dieser Abhängigkeiten, soweit sie sich auf die Konzentration beziehen, stützt sich dabei auf den Guldberg-Waageschen Ansatz (das Massenwirkungsgesetz); die Abhängigkeit der in diesem Ansatz auftretenden Gleichgewichtskonstanten von Druck und Temperatur ist nach VAN'T HOFF auf thermodynamischem Wege zu bestimmen.

Wie PLANCK gezeigt hat, läßt sich diese Theorie einheitlich thermodynamisch begründen, sofern man annimmt, daß die Energie und das Volumen der Lösung als eine lineare Funktion der Anzahlen der Moleküle und Ionen angesehen werden kann, und daß zwischen der Energie eines Moleküls und der aus ihm gebildeten freien Ionen ein endlicher diskreter Unterschied besteht. Das van't Hoffsche Gesetz erscheint dann als Grenzgesetz für kleine Konzentrationen.

Die klassische Theorie erhebt nun weiter unter Heranziehung der Annahme von der unabhängigen Wanderung der Ionen die Forderung

eines unmittelbaren Zusammenhangs zwischen der Konzentrationsabhängigkeit von *elektrischer Leitfähigkeit* einerseits und dem *osmotischen Druck* usw. andrerseits. Denn nach jener Annahme ist die elektrische Leitfähigkeit nur durch die Zahlen der freien Ionen (jeder Sorte) bestimmt, und aus dem osmotischen Druck folgen nach der klassischen Theorie diese Zahlen ohne weiteres.

Während sich zeigte, daß das Verhalten einer Gruppe von Elektrolyten, der sogenannten „schwachen" Elektrolyte, mit Hilfe dieser klassischen Theorie quantitativ gut beschrieben werden kann, ist auch sehr bald bemerkt worden, daß eine andere Gruppe, die der sogenannten „starken" Elektrolyte, für welche sich nach der klassischen Theorie ein hoher Prozentsatz an dissoziierten Molekülen errechnet, sowohl systematische Abweichungen von den sich auf den osmotischen Druck und die damit verknüpften Erscheinungen beziehenden quantitativen Gesetzen dieser Theorie zeigt, als auch den von ihr geforderten Zusammenhang mit der Leitfähigkeit nicht erfüllt. Es ist bemerkenswert, daß diese Diskrepanzen um so deutlicher hervortreten, je verdünnter die Lösungen sind. Daher erscheint es angezeigt, zunächst bei den starken Elektrolyten sich den verdünnten Lösungen zuzuwenden, für welche man auch weniger komplizierte Verhältnisse erwarten wird.

Die quantitative Beschreibung des charakteristischen Verhaltens der starken Elektrolyte möge zunächst mit BJERRUM (*8*) in folgender Weise geschehen. Es sei mit P derjenige osmotische Druck einer Elektrolytlösung bezeichnet, welcher sich nach VAN'T HOFF *bei einem vollständigen Zerfall aller Moleküle* in Ionen ergeben würde. Dann ist der wirklich beobachtete osmotische Druck P kleiner[1]), so daß

$$P = g\bar{P} \quad (g < 1), \tag{2}$$

oder

$$\frac{\bar{P} - P}{\bar{P}} = 1 - g, \tag{2'}$$

wobei der *„osmotische Koeffizient"* g *unabhängig von jeder Theorie* jene Abweichung messen soll. Praktisch wird dieser Koeffizient bestimmt durch Messungen über Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung usw., welche Größen aus thermodynamischen Gründen durch denselben osmotischen Koeffizienten g mit den entsprechenden Werten, wie sie sich für vollständige Dissoziation ergeben würden, verknüpft sind.

In ähnlicher Weise werde ebenfalls mit BJERRUM (*8*) ein *„Leitfähigkeitskoeffizient"* f_λ eingeführt. Sei Λ_0 diejenige molare Leitfähigkeit (spezifische Leitfähigkeit dividiert durch molare Konzentration), welche die Elektrolytlösung bei unendlicher Verdünnung aufweisen

[1]) Abgesehen von Fällen konzentrierterer Lösungen, auf die wir an dieser Stelle nicht eingehen.

würde, dann ist die wirklich beobachtete molare Leitfähigkeit Λ kleiner, so daß

$$\Lambda = f_\lambda \Lambda_0 \quad (f_\lambda < 1) \tag{3}$$

oder

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0} = 1 - f_\lambda . \tag{3'}$$

Sind die Größen g, f_λ als Funktion der Konzentration, sowie der Wert von Λ_0 bekannt, dann ist das Verhalten der Elektrolytlösung in osmotischer Hinsicht, sowie in bezug auf ihre Leitfähigkeit vollständig bestimmt.

Betrachtet man nun zunächst etwa einen binären Elektrolyten, wie z. B. KCl oder $MgSO_4$, so sind nach der *Dissoziationstheorie* der osmotische Koeffizient g und der Leitfähigkeitskoeffizient f_λ ein Maß für den „Dissoziationsgrad" α des Elektrolyten, welcher definiert ist als das Verhältnis der in Ionen zerfallenen Moleküle zur Gesamtzahl aller in Lösung gebrachten Moleküle. Dieser Dissoziationsgrad nimmt mit zunehmender Konzentration ab; die quantitative Abhängigkeit von der Konzentration c wird durch das Massenwirkungsgesetz gegeben; für genügend kleine Konzentrationen folgt, daß

$$\frac{1-\alpha}{2} = 1 - g = \frac{1 - f_\lambda}{2} = \frac{c}{2K} \tag{4}$$

sein sollte. Dabei ist K die für das zwischen Molekülen und Ionen supponierte Gleichgewicht maßgebende Gleichgewichtskonstante. Trägt man also die Größen $1 - g$ und $\frac{1 - f_\lambda}{2}$, wie sie sich aus dem Experiment ergeben, als Funktion der Konzentration auf, so verlangt die klassische Theorie, daß die Kurven in den Nullpunkt einmünden mit *endlicher* Tangente und weiter, daß für ein und denselben Elektrolyten die beiden Kurven sich decken.

Handelt es sich nicht um einen binären Elektrolyten, sondern allgemein um einen Elektrolyten, dessen Molekül in ν Ionen zerfallen kann, (für K_2SO_4 z. B. ist $\nu = 3$), dann ergibt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für genügend kleine Konzentrationen unter der Voraussetzung, daß keine stufenweise Dissoziation stattfindet:

$$\frac{1-\alpha}{\nu} = 1 - g = \frac{1 - f_\lambda}{\nu} = \frac{\nu - 1}{\nu} \frac{c^{\nu-1}}{K} . \tag{5}$$

Zerfällt also das Molekül in mehr als zwei Ionen[1]), so würde nach der klassischen Theorie folgen, daß $1 - g$ als Funktion von c aufgetragen eine Kurve ergibt, welche mit *verschwindender* Tangente in den Nullpunkt einmündet und sich der Abszissenachse in um so höherer Ordnung

[1]) In (5) ist (4) als Spezialfall enthalten.

anschmiegt, in je mehr Ionen das einzelne Molekül zerfällt. Auch hier müßten sich ferner die Kurven für $1 - g$ und $\frac{1 - f_\lambda}{\nu}$ decken.

Was zunächst den letzten Punkt anbetrifft, so ist zwar bekanntlich die empirische Bestimmung von $1 - f_\lambda$ wegen des nur durch Extrapolation zu bestimmenden Wertes von Λ_0 mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, es besteht aber, wie bekannt, dennoch kein Zweifel, daß die Forderung des Zusammenfallens der Kurven nicht erfüllt ist, und es ist daher wohl unnötig, dazu weiteres zu bemerken. Dagegen möge das charakteristische Verhalten der Kurven für kleine Konzentrationen näher beleuchtet werden. Wir beschränken uns an dieser Stelle auf die Betrachtung des osmotischen Koeffizienten, da seine empirische Bestimmung gesicherter ist und im übrigen die Verhältnisse für den Leitfähigkeitskoeffizienten ganz ähnlich liegen.

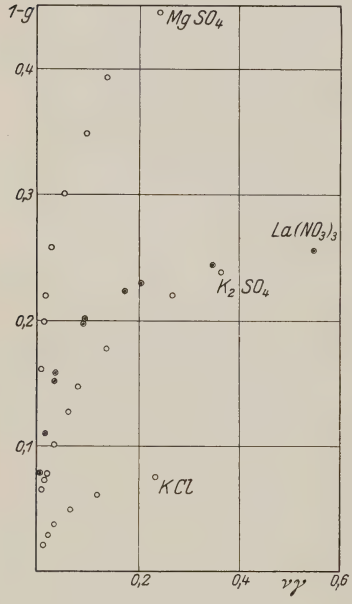


Abb. 1.

In Abb. 1 ist die aus Messungen über Gefrierpunktserniedrigung bestimmte Größe $1 - g$ für je einen Vertreter von vier verschiedenen Elektrolyttypen, die sich durch die Zahl und Wertigkeit der Ionen, in die ihre Moleküle zerfallen, unterscheiden, als Funktion der „Ionenkonzentration" $\nu\gamma$ (γ Konzentration in Mol pro Liter Lösung) aufgetragen.

(Die „Ionenkonzentration", d. h. das Produkt aus molarer Konzentration und Anzahl Ionen, in die ein Molekül zerfällt, wurde als Variable gewählt, weil nach VAN'T HOFF vollständig dissoziierte Elektrolyte bei gleicher Ionenkonzentration gleichen osmotischen Druck ergeben sollten.)

Die Abbildung zeigt, daß die Kurven nicht, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangen würde, für die binären Elektrolyte KCl und $MgSO_4$ mit *endlicher* Tangente oder gar für die ternären (K_2SO_4) und quaternären ($La[NO_3]_3$), mit *verschwindender* Tangente in den Nullpunkt einmünden; sie erreichen denselben vielmehr sämtlich mit *unendlicher* Tangente. Dasselbe zeigt sich bei der Betrachtung von $1 - f_\lambda$. Diesem charakteristischen Verhalten suchen auch die verschiedenen empirisch vorgeschlagenen Interpolationsformeln gerecht zu werden, indem sie für $1 - g$ und $1 - f_\lambda$ Ausdrücke geben, welche für genügend kleine Konzentrationen einer gebrochenen Potenz der Konzentration wie $\gamma^{1/2}$ oder $\gamma^{1/3}$ proportional werden.

Wir bringen die Abbildung noch aus einem anderen Grunde; denn sie demonstriert nicht nur, daß das Massenwirkungsgesetz das Verhalten der starken Elektrolyte nicht zu erklären vermag, sondern weist zugleich darauf hin, daß die Wertigkeit der Ionen für den osmotischen Koeffizienten eine ausschlaggebende Rolle spielt. Vergleicht man z. B. die Kurven für KCl und $MgSO_4$, so sieht man, daß bei $MgSO_4$ bei derselben Ionenkonzentration $1 - g$ viel größer, d. h. der osmotische Druck viel kleiner ist als bei KCl. Würde man von diesen beiden Typen weitere Vertreter, wie z. B. NaCl und $CuSO_4$ in die Figur einzeichnen, so würde man feststellen, daß dieser Unterschied in der Tat in charakteristischer Weise durch die Wertigkeit der Ionen bestimmt ist, während die individuellen Abweichungen bei Elektrolyten gleichen Typs, wie etwa KCl und NaCl einerseits und $MgSO_4$ und $CuSO_4$ anderseits unter sich viel weniger ausgesprochen sind und erst bei größeren Konzentrationen erheblicher werden. Dies alles deutet darauf hin, daß vor allem die elektrischen Ladungen der Ionen, für deren Berücksichtigung in bezug auf den osmotischen Koeffizienten in der klassischen Theorie kein Raum ist, eine Rolle spielen müssen.

Dieser Gesichtspunkt hat auch schon vor längerer Zeit verschiedene Forscher dahin geführt, für die starken Elektrolyte den Boden der klassischen Dissoziationstheorie zu verlassen, die starken Elektrolyte vielmehr als vollständig dissoziiert anzusehen und die scheinbare Verminderung der Zahl der Einzelteilchen auf eine Behinderung der Bewegungsfreiheit der Ionen durch die zwischen ihnen wirksamen elektrischen Kräfte zurückzuführen. Dieser Gedanke steht in einer gewissen Parallele zur van der Waalschen Theorie der realen Gase. Wie bei VAN DER WAALS die Verminderung des Druckes der realen Gase gegenüber dem nach den idealen Gasgesetzen folgenden Drucke auf die anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen zurückgeführt wird, so soll hier die Verminderung des osmotischen Druckes durch die anziehenden Kräfte zwischen den Ionen entgegengesetzter Ladung bedingt sein. Allerdings werden zur Durchführung der Theorie im letzteren Falle ganz andere Hilfsmittel heranzuziehen sein, einmal weil bei den Ionen neben der anziehenden Wirkung zwischen den Ionen entgegengesetzter Ladung die Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Ionen in Rechnung zu setzen ist, dann aber auch, weil die elektrischen Kraftwirkungen zwischen den Ionen nur mit dem Quadrate des Abstandes abnehmen, während die Kräfte zwischen den ungeladenen Molekülen des Gases mit dem Abstand viel schneller verschwinden; und schließlich, weil sich zwischen den gelösten Ionen die Moleküle des Lösungsmittels befinden. Der Gedanke der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte ist wohl zuerst 1907 von W. SUTHERLAND (*21*[1])) ausgesprochen worden,

[1]) SUTHERLAND wollte darüber hinaus die Theorie der Elektrolyte überhaupt auf der Hypothese der vollständigen Dissoziation aufbauen.

durch N. Bjerrum (*8*) wurde dann die Annahme ausführlich begründet und auf die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen, die wegen der relativ enormen Größe des elektrischen Elementarquantums stark ins Gewicht fallen müssen, als Grundlage für das Auftreten des osmotischen Koeffizienten hingewiesen.

Ein konsequenter und prinzipiell einwandfreier Versuch, auf dieser Basis eine Theorie der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten zu entwickeln, rührt von Milner (*19*) her. Milner stellte sich die Aufgabe unter Berücksichtigung der zwischen den Ionen wirksamen elektrischen Kräfte nach den Prinzipien der statistischen Mechanik die Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie einer verdünnten Elektrolytlösung und damit ihr osmotisches Verhalten zu berechnen. Sein Endresultat erreicht er in einer graphisch bestimmten Kurve für den osmotischen Koeffizienten; in der Grenze für kleine Konzentrationen ergibt sich für $1 - g$ Proportionalität mit der Wurzel aus der Konzentration. Im Ganzen werden jedoch die mathematischen Schwierigkeiten der statistischen Rechnung nicht völlig überwunden und die Milnersche Theorie supponiert die Gültigkeit der dabei gemachten Vernachlässigungen bei zu hohen Konzentrationen; auch vermag sie ihrem Ansatze entsprechend, daß ein Ion lediglich durch seine Ladung charakterisiert sei, keine Rechenschaft zu geben von den individuellen Unterschieden im Verhalten gleich zerfallender Elektrolyte. Trotzdem sind die Milnerschen Rechnungen den Überlegungen von J. C. Ghosh voranzustellen, auf deren Kritik wir noch kurz zurückkommen werden.

Für eine Theorie des Leitfähigkeitskoeffizienten liegt ein im obigen Sinne unternommener Versuch von P. Hertz (*13*) vor[1]). Er überträgt die Methoden der kinetischen Gastheorie und findet tatsächlich eine gegenseitige Behinderung der Ionen. Indessen muß die Übertragung jener Methoden und insbesondere das Operieren mit Begriffen, welche der freien Weglänge bei verdünnten Gasen entsprechen, auf den Fall freier Ionen zwischen den Molekülen schwerwiegenden Bedenken Platz lassen. Tatsächlich erweist es sich auch im Ergebnis der Hertzschen Theorie, um eine Anpassung an die Beobachtungen zu erreichen, als notwendig, den darin auftretenden theoretisch festgelegten Konstanten Werte zu geben, welche von den theoretisch berechneten erheblich abweichen, und es erscheint auch dann noch zum mindesten fraglich, ob das Resultat für kleine Konzentrationen mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar ist.

Die Theorie, über die hier berichtet werden soll, stellt sich ebenfalls auf den Standpunkt, daß die *starken Elektrolyte vollständig disso-*

[1]) Hertz ging zwar nicht von der Annahme der vollständigen Dissoziation aus, wollte aber doch im wesentlichen das Auftreten des Leitfähigkeitskoeffizienten auf die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen zurückführen.

ziiert sind, und die Berücksichtigung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen die Erklärung für das Auftreten des osmotischen und des Leitfähigkeitskoeffizienten liefert; ein Standpunkt, der durch den Erfolg gerechtfertigt werden muß. Die Frage nach einer Erklärung für das Zustandekommen der vollständigen Dissoziation läßt sie ebenso wie die soeben angeführten früheren Überlegungen vorläufig unberührt.

Jedoch beschränkt sich die Theorie durchaus nicht auf die starken Elektrolyte. Denn wie bei diesen, so muß auch bei *nicht vollständig dissoziierten Elektrolyten* die elektrische Wechselwirkung zwischen den freien, nicht zu Molekülen verbundenen Ionen eine Rolle spielen; nur wird wegen des zugleich vorhandenen Gleichgewichts zwischen freien Ionen und Molekülen die Wirkung der elektrischen Kräfte nicht in so einfacher Weise zum Ausdruck kommen, ja bei den schwachen Elektrolyten wegen der geringen relativen Anzahl der freien Ionen fast ganz zurücktreten. Nur aus diesem Grunde ist es vom allgemeinen theoretischen Standpunkt aus vorteilhaft, das Studium gerade der starken Elektrolyte voranzustellen, und soll auch hier so verfahren werden; nachdem an diesem Falle die Verhältnisse klar gelegt sind, ist die Übertragung auf den Fall mittelstarker oder schwacher Elektrolyte vorzunehmen. Dabei wird man im allgemeinen auch noch Rücksicht zu nehmen haben auf die Kräfte zwischen den undissoziierten Molekülen und den Ionen, sowie zwischen den Molekülen untereinander. Denn wenn auch diese Kräfte von kleinerer Größenordnung als die Kräfte zwischen den freien Ionen sein werden, so werden sie im allgemeinen doch wegen der relativ großen Anzahl undissoziierter Moleküle eine Rolle spielen. Diese Kräfte werden einen viel mehr individuellen Charakter besitzen als die Kräfte zwischen den Ionen; der eingehenderen theoretischen Bearbeitung der schwachen und insbesondere der mittelstarken Elektrolyte bietet sich daher von dem hier eingenommenen Standpunkte aus noch ein weites Feld.

Die Theorie geht aber noch in anderer Hinsicht über die im Vorangehenden skizzierten Dinge hinaus. Die Betrachtung wurde hier nämlich absichtlich zunächst beschränkt auf das Verhalten der starken Elektrolyte bei *nicht zu hohen Konzentrationen*; und auch die ersten Arbeiten, in denen die Theorie entwickelt wurde, beschränkten sich in der Ausführung auf diesen Fall. Sie nahmen dabei zur Erklärung der Erscheinungen lediglich Rücksicht auf die Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen und auf die endliche Ionengröße und ließen den Einfluß des Lösungsmittels nur durch eine seiner Dielektrizitätskonstante entsprechende Verminderung der zwischen den Ionen wirksamen Coulombschen Kräfte in die Überlegungen eingehen. In ihrer weiteren Ausarbeitung ist die Theorie aber auch imstande, das besondere Verhalten der starken Elektrolyte bei *höheren Konzentrationen* verständlich zu machen. In vielen Fällen wird nämlich (in wässriger Lösung) bei den

starken Elektrolyten der nach der klassischen Theorie für vollständige Dissoziation zu erwartende Wert des osmotischen Druckes bei höheren Konzentrationen *überschritten*, und zwar ist dieses Verhalten eine viel mehr individuelle Eigenschaft der Ionen als das Verhalten bei kleineren Konzentrationen. Man ist gewöhnt, diese Erscheinung auf eine „Hydratation" der Ionen, d. h. eine Bindung zwischen Ionen und Wassermolekülen zurückzuführen, indem man für die aus dem osmotischen Druck gefolgerte scheinbare Vermehrung der Zahl der gelösten Einzelteilchen die durch die Bindung von Wassermolekülen bedingte Verminderung der Zahl der freien Wassermoleküle verantwortlich macht. Indem die Theorie die Berücksichtigung der elektrischen Wirkungen nicht auf die Coulombschen Kräfte beschränkt, sondern auch auf die elektrische Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel näher eingeht, und insbesondere neben der Größe der Ionen ihre „Deformierbarkeit" und die dadurch bedingten im Lösungsmittel hinzutretenden Kräfte in Rechnung setzt, wird auch eine Deutung dieser sogenannten „Hydratation" auf elektrischer Grundlage angebahnt.

Einteilung.

Die Einteilung, in welcher die Erscheinungen und ihre theoretische Behandlung besprochen werden soll, gliedert sich nach folgenden Gesichtspunkten. Zunächst ist es das Gegebene, die Besprechung der *Leitfähigkeit* von der der übrigen Erscheinungen abzutrennen. Denn während die Behandlung der rein thermodynamischen Erscheinungen geschehen kann lediglich unter Heranziehung reversibler Prozesse, handelt es sich bei dem Vorgange der Stromleitung um einen wesentlich irreversiblen Prozeß. Demgemäß sollen in einem Abschnitt I die thermodynamischen Erscheinungen, in einem Abschnitt II die Leitfähigkeit besprochen werden, wobei wir uns auf das Grenzgesetz für kleine Konzentrationen bei starken Elektrolyten beschränken werden.

Unter den *thermodynamischen Erscheinungen* spielen *zwei* spezielle *Typen von Fällen* praktisch eine besondere Rolle.

Der *erste Typus* ist derjenige, bei dem es sich um Gleichgewichte handelt, an denen lediglich die Moleküle des Lösungsmittels beteiligt sind. Hierher gehören die Erscheinungen des osmotischen Drucks, der Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung. Für diese ist der bisher betrachtete osmotische Koeffizient maßgebend.

Beim *zweiten Typus* handelt es sich um Gleichgewichte, an denen nur die Moleküle und Ionen des Gelösten beteiligt sind; also einmal um das homogene Gleichgewicht zwischen Molekülen und Ionen in der Lösung selber, d. h. um das Dissoziationsgleichgewicht, dann aber auch um heterogene Gleichgewichte (also z. B. zwischen Lösung und festem Salz des Gelösten). Hierher gehören die Erscheinungen der

Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, der elektromotorischen Kräfte[1]). Für diese sind die sogenannten „Aktivitätskoeffizienten" maßgebend, mit deren Bedeutung und Bestimmung wir uns noch zu befassen haben werden.

Beide Erscheinungsgruppen lassen sich *einheitlich behandeln*, wenn man vom *thermodynamischen Potential* der Lösung ausgeht.

Es soll nun so vorgegangen werden, daß wir im ersten Abschnitt zunächst mit den osmotischen Erscheinungen bei starken Elektrolyten uns beschäftigen. Alsdann sollen die allgemeinen thermodynamischen Grundlagen besprochen werden, auf Grund derer die Gesamtheit der thermodynamischen Erscheinungen und ihre Zusammenhänge abgeleitet werden können. Am Schlusse des ersten Abschnittes behandeln wir dann die theoretische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und vergleichen das Resultat der Theorie mit der Erfahrung.

I. Abschnitt.

Thermodynamische Erscheinungen.

Erstes Kapitel.

Die osmotische Zustandsgleichung starker Elektrolyte für kleine Konzentrationen.

§ 1. Die Methode zur Bestimmung der osmotischen Zustandsgleichung.

Wir gehen aus von dem Gesetze des osmotischen Drucks, der osmotischen Zustandsgleichung, und nehmen an, daß uns dieses Gesetz für den Grenzfall verschwindender Molekularkräfte bekannt sei. Genau wird dieser Grenzfall definiert durch den Ansatz für das thermodynamische Potential verdünnter Lösungen, auf den wir weiter unten bei der Besprechung der allgemeinen thermodynamischen Grundlagen näher eingehen werden. Eine Lösung, welche sich bei beliebiger Konzentration diesem Ansatz entsprechend verhalten würde, soll eine „*ideale Lösung*" heißen, und das auf eine solche Lösung passende osmotische Gesetz soll die *ideale osmotische Zustandsgleichung* genannt werden. Für viele Anwendungen, insbesondere auch für die in den folgenden Paragraphen anzustellenden Betrachtungen ist es genügend, diese ideale Zustandsgleichung für verdünnte Lösungen zu spezialisieren. Sie fällt dann zusammen mit dem van't Hoffschen Ansatz

$$\bar{P} = nkT, \tag{6}$$

[1]) Eine Verknüpfung dieser Erscheinungen mit dem irreversiblen Vorgang der Stromleitung liegt beim Konzentrationselement vor.

worin P den idealen Druck bedeuten soll, während n die im ccm enthaltene Anzahl der gelösten Einzelteilchen, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur ist.

Für eine wirkliche Elektrolytlösung wird der wahre osmotische Druck von dem nach (6) berechneten abweichen, weil die Ionen elektrische Kräfte aufeinander ausüben. Die Bestimmung dieser Abweichungen für vollständig dissoziierte Elektrolyte, d. h. also die Bedeutung des osmotischen Koeffizienten, soll uns in diesem und den folgenden Paragraphen beschäftigen.

Hierbei kann folgendermaßen verfahren werden. Man denke sich die Elektrolytlösung vom Volumen V, bestimmter Konzentration und Zusammensetzung, deren osmotischer Druck P berechnet werden soll, durch einen halbdurchlässigen Stempel, welcher zwar für Moleküle des Lösungsmittels, nicht aber für die Ionen durchlässig ist, vom reinen Lösungsmittel getrennt. Nun denke man sich diesen Zustand der Lösung auf zwei verschiedenen reversiblen und isothermen Wegen aus dem Zustand äußerster Verdünnung erreicht; nach den Grundgesetzen der Thermodynamik ist dann die dabei geleistete Arbeit in beiden Fällen dieselbe (und zwar ist sie direkt gleich dem Unterschied der freien Energien der äußerst verdünnten Lösung und der Lösung vom Volumen V).

Als *ersten Weg* wähle man die unendlich langsame isotherme Kompression der Lösung durch den semipermeablen Stempel vom Zustande äußerster Verdünnung (mit dem Volumen Ω) aus in den Endzustand mit dem Volumen V. Ist P der zum Volumen V gehörige osmotische Druck, so ist die bei einer Änderung des Volumens um dV geleistete Arbeit

$$dA = -PdV; \tag{7}$$

und also die insgesamt bei der Kompression geleistete Arbeit

$$A = -\int_{\Omega}^{V} PdV. \tag{8}$$

Der *zweite Weg* soll folgendem gedachten Prozeß entsprechen. Zunächst entferne man in der äußerst verdünnten Lösung von allen Ionen die elektrische Ladung unendlich langsam. Alsdann komprimiere man die Lösung mit dem semipermeablen Stempel unendlich langsam und isotherm auf das Endvolumen V. Hierauf lasse man die Ladungen der Ionen unendlich langsam wieder entstehen. Die insgesamt bei diesem Prozeß geleistete Arbeit setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Einmal erfordert die Kompression der von dem Ladungen befreiten Lösung die Arbeit

$$\bar{A} = -\int_{\Omega}^{V} \bar{P}dV, \tag{9}$$

da die Lösung wegen des Fehlens der Ladungen den idealen osmotischen Druck P besitzt. Außerdem aber ist zum Verschwinden und Wiederentstehenlassen der Ladungen eine elektrische Arbeit erforderlich, die mit W bezeichnet sei. Die gesamte auf dem zweiten Wege geleistete Arbeit kann also in der Form geschrieben werden

$$\bar{A} + W,$$

und diese Arbeit muß nach den Grundgesetzen der Thermodynamik gleich der auf der ersten Wege geleisteten Arbeit A sein:

$$A = \bar{A} + W. \tag{10}$$

Nun ist aber nach (7) und (9)

$$\frac{dA}{dV} = -P, \quad \frac{d\bar{A}}{dV} = -\bar{P},$$

und also folgt für den osmotischen Druck

$$P = \bar{P} - \frac{\partial W}{\partial V}, \tag{11}$$

wobei die Differentiation nach V bei konstanter Temperatur auszuführen ist. Ist also $\frac{\partial W}{\partial V}$, d. h. die Volumabhängigkeit der zur Ausführung des Entladungs- und Wiederladungsprozesses nötigen Arbeit als Funktion der Temperatur bekannt, so ist die osmotische Zustandsgleichung der Lösung bestimmt.

Wie wir sehen werden, ist bei nicht zu großen Konzentrationen die geleistete Arbeit W negativ, d. h. man gewinnt Arbeit, wenn man den Entladungs- und Wiederladungsprozeß ausführt; und zwar gewinnt man um so mehr Arbeit, je kleiner das Endvolumen der Lösung ist. D. h. aber $\frac{\partial W}{\partial V}$ ist positiv, und der wahre osmotische Druck ist kleiner als der ideale.

Die Bestimmung der osmotischen Zustandsgleichung ist also auf die Aufgabe zurückgeführt, die elektrische Arbeit W zu berechnen, welche bei dem Entladungs- und Wiederladungsprozeß geleistet werden muß.

Ist das Medium charakterisiert durch seine Dielektrizitätskonstante D und sieht man ein Ion der Ladung als Kugel vom Radius b an, so wird bei der Entladung dieses einen Ions die Arbeit

$$w' = -\frac{e^2}{2Db} \tag{12}$$

geleistet[1]), welche dem Potential entspricht, das von dem Ion selbst

[1]) Daß dieser Ansatz zulässig ist, erhellt aus den Born-Fajansschen Rechnungen über die Hydratationswärmen, d. h. über die Arbeiten, welche man gewinnt, wenn man ein Ion aus dem Vakuum in Wasser bringt. Born konnte auf Grund des obigen Bildes aus den Hydratationswärmen

erzeugt wird; alle übrigen Ionen sind ja so weit entfernt, daß von ihnen keine Kräfte ausgeübt werden. Bei der Wiederladung des Ions hingegen, die bei endlicher Konzentration stattfindet, hat man die Ladung nicht nur vorzunehmen gegen das Potential, das von dem Ion selber herrührt, sondern auch gegen das mittlere Potential, welches von den umgebenden Ionen erzeugt wird. Den Arbeitsbetrag, welcher dem ersten Anteil des Potentials entspricht, können wir schreiben:

$$w'' = \frac{e^2}{2\,D'\,b}, \qquad (12')$$

indem wir bedenken, daß durch die Anwesenheit der übrigen Ionen, die Dielektrizitätskonstante der Umgebung verändert worden ist und dementsprechend einen von D verschiedenen Wert D' besitzen wird. Der zweite Anteil, welcher gegen das Potential der umgebenden Ionen zu leisten ist, kann nicht ohne weiteres angegeben werden und muß noch besonders bestimmt werden. Er erweist sich als bestimmend für kleine Konzentrationen; es zeigt sich nämlich, daß er im wesentlichen proportional mit der zweiten Wurzel aus der Konzentration anwächst, während der durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante bedingte Arbeitsanteil etwa der Konzentration selber proportional wird. Für genügend kleine Konzentrationen kann man daher den Unterschied von w' und w'' vernachlässigen und die gesamte bei der Entladung und Wiederladung zu leistende elektrische Arbeit einfach der bei der Wiederladung gegen das mittlere Potential der umgebenden Ionen zu leistenden Arbeit gleichsetzen.

§ 2. Das mittlere elektrische Potential an der Stelle eines Ions im Inneren der Elektrolytlösung. Die charakteristische Länge $1/\varkappa$.

Zur Berechnung der elektrischen Arbeit W kommt es also darauf an, das mittlere elektrische Potential ψ zu bestimmen, welches an der Stelle eines Ions von der Ladung e durch die umgebenden Ionen erzeugt wird. Dieses Potential wird natürlich ceteris paribus abhängen von den Konzentrationen und den Ladungen der vorhandenen Ionen. Wir wollen hier der Einfachheit halber die Betrachtung beschränken auf einen *binären einwertigen Elektrolyten* vom Typus KCl, dessen Ionen die Ladungen $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$ besitzen. Die Konzentration des Elektrolyten sei gegeben durch die Anzahl n Ionen jeder Sorte im ccm der Lösung, so daß $2\,n$ die im ccm gelöste Zahl der Einzelteilchen ist. Die Durchführung der Rechnungen für eine beliebige Elektrolytlösung

Radien der Ionen berechnen, welche die richtige Größenordnung haben. Im übrigen kommt es, wie man aus dem folgenden entnehmen wird, nicht auf die absolute Richtigkeit dieses Bildes an; ja selbst dann nicht, wenn man eine Theorie für höhere Konzentration entwerfen will, weil nicht der absolute Betrag dieses Ausdrucks, sondern nur seine Konzentrationsveränderlichkeit benötigt wird.

(auch Gemische) bietet diesem einfachen Falle gegenüber nichts prinzipiell Neues.

Betrachtet man etwa ein K-Ion im Inneren der Lösung, so könnte das mittlere Potential an der Stelle des Ions berechnet werden, wenn die Verteilung der übrigen Ionen um dies Ion bekannt wäre. Aber diese kann zunächst ebenfalls nicht angegeben werden.

Jedoch läßt sich zunächst folgendes qualitativ übersehen. Betrachtet man ein kleines Volumenelement dV im Inneren der Flüssigkeit, so wird infolge der Temperaturbewegung die Anzahl der darin befindlichen positiven Ionen wie die der negativen Ionen zeitlichen Schwankungen unterworfen sein, im zeitlichen Mittel aber wird das Volumenelement ebenso viele positive wie negative Ionen enthalten, nämlich $n\,dV$ von jeder Sorte. Nun fasse man aber ein Volumenelement ins Auge, welches etwa in der Nähe eines bestimmten, herausgegriffenen positiven Ions in einem festen Abstand von dem Ion liegt. Dann werden zwar auch die Anzahlen der darin befindlichen positiven und negativen Ionen zeitlichen Schwankungen unterworfen sein, im zeitlichen Mittel jedoch wird die Anzahl der negativen Ionen die der positiven überwiegen, da die negativen Ionen von dem herausgegriffenen positiven Ion angezogen, die positiven hingegen abgestoßen werden. Der Grad, in dem dies Überwiegen statthat, wird (bei bestimmter Konzentration und bestimmter Entfernung des Volumenelements von dem Ion) wesentlich abhängig sein von der *Temperatur*, denn je höher die Temperatur ist, um so mehr wird die ordnende Wirkung der elektrischen Kräfte durch die Temperaturbewegung zerstört. Somit muß die mittlere Ladungsverteilung um ein Ion und damit auch das mittlere Potential an der Stelle des Ions und die aus ihm zu berechnende Arbeit die Temperatur als wesentlichen Parameter enthalten.

Die Berechnung der mittleren Ladungs- und Potentialverteilung um das herausgegriffene Ion kann nun folgendermaßen geschehen. Sei ψ das in einem bestimmten Abstand von dem herausgegriffenen Ion im zeitlichen Mittel herrschende, zunächst noch unbekannte elektrische Potential (das also von dem Ion *und* den umgebenden Ionen erzeugt wird); dann hat man, um ein positives Ion dorthin zu bringen, die Arbeit $+\varepsilon\psi$, für ein negatives Ion die Arbeit $-\varepsilon\psi$ zu leisten. In einem Volumenelement dV an dieser Stelle werden sich deshalb nach dem *Maxwell-Boltzmannschen Prinzip* im zeitlichen Mittel

$$n_+ dV = n e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}} dV$$

positive und

$$n_- dV = n e^{+\frac{\varepsilon\psi}{kT}} dV$$

negative Ionen befinden. In der Tat muß für $T = \infty$ die Verteilung der Ionen gleichmäßig werden, so daß der Faktor vor der Exponential-

funktion gleich der Anzahl n der im ccm enthaltenen Ionen jeder Sorte gesetzt werden muß.

Wäre also das Potential ψ als Funktion des Abstandes bekannt, so könnte auch die Ladungsverteilung angegeben werden, denn es ist die Ladungsdichte

$$\varrho = \varepsilon n_+ - \varepsilon n_- = \varepsilon n\left(e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}} - e^{\frac{\varepsilon\psi}{kT}}\right). \tag{13}$$

Nun läßt sich aber eine zweite Beziehung zwischen Potential- und Ladungsverteilung angeben, welche mit der aus dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip gefolgerten zusammen gerade ausreicht, die Potential- und Ladungsverteilung zu bestimmen. Nach den *Grundgesetzen der Elektrostatik* ist nämlich Ladungsdichte und Potential verknüpft durch die *Poissonsche Differentialgleichung*:

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varrho}{D}; \tag{14}$$

wobei in unserem Falle, da ψ nur vom Abstande r vom Mittelpunkt des Ions abhängt, zu setzen ist:

$$\Delta\psi = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right). \tag{14'}$$

Für die Dielektrizitätskonstante D setzen wir die des reinen Lösungsmittels ein.

Aus den beiden Gleichungen (13) und (14), welche das Potential mit der Ladungsdichte ϱ verknüpfen, kann zunächst ϱ eliminiert werden, und man erhält so als Differentialgleichung für das Potential:

$$\Delta\psi = \frac{4\pi n\varepsilon}{D}\left(e^{\frac{\varepsilon\psi}{kT}} - e^{-\frac{\varepsilon\psi}{kT}}\right) = \frac{8\pi n\varepsilon}{D}\operatorname{Sin}\frac{\varepsilon\psi}{kT}; \tag{15}$$

aus dieser ist unter Benutzung der an der Oberfläche des Ions und im Unendlichen gültigen Grenzbedingungen die Potentialverteilung zu bestimmen.

Ist nun die Energie $\varepsilon\psi$ eines Ions klein gegenüber der mittleren Energie kT der Temperaturbewegung — und das wird um so besser zutreffen, je weiter man sich von dem hervorgehobenen Ion entfernt —, dann kann der Sin durch sein Argument ersetzt werden[1]) und man erhält als Differentialgleichung für ψ:

$$\Delta\psi = \frac{8\pi n\varepsilon^2}{DkT}\psi. \tag{16}$$

[1]) Eine genauere Untersuchung zeigt, daß der Fehler, den man dadurch begeht, in der Tat verhältnismäßig geringfügig ist, wenigstens für solche Lösungsmittel, deren Dielektrizitätskonstante groß genug ist und bei nicht zu kleinen Ionen. Es erscheint aussichtsreich, durch Diskussion der ungekürzten Gleichung (15) das Verhalten in solchen Fällen, wo diese Voraussetzungen nicht mehr zutreffen, zu untersuchen.

Darin hat der rechtsstehende Faktor von ψ die Dimension des Quadrates einer reziproken Länge. Wir setzen:

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi n \varepsilon^2}{DkT}, \tag{17}$$

so daß $\varkappa$ eine reziproke Länge ist, und (16) wird:

$$\Delta\psi = \varkappa^2 \psi. \tag{18}$$

Die somit eingeführte Länge

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{DkT}{8\pi n \varepsilon^2}} \tag{19}$$

ist eine wesentliche Größe der Theorie. Sie ist umgekehrt proportional der zweiten Wurzel aus der Konzentration n, und also um so kleiner, je größer die Konzentration ist.

Setzt man Zahlenwerte ein und mißt die Konzentration wie üblich in Mol pro Liter Lösung, so wird, wenn die so gemessene Konzentration mit γ bezeichnet wird:

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{3{,}08}{\sqrt{\gamma}} 10^{-8} \text{ cm} \tag{20}$$

für Wasser bei 0° C.

Die charakteristische Länge besitzt also bei einer Konzentration von 1 Mol/Liter ($\gamma = 1$) molekulare Dimensionen.

Hat man es nicht mit einem ein—einwertigen Elektrolyten wie KCl, sondern mit einer beliebigen Lösung vollständig dissoziierter Eelektrolyte zu tun, charakterisiert durch die Konzentrationen $n_1 \ldots n_i \ldots n_s$ (in Anzahl Ionen pro ccm gemessen) der Ionensorten $1 \ldots i \ldots s$, und haben diese Ionensorten die Wertigkeiten $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$, wobei die z_i also positive oder negative ganze Zahlen sind, so erhält man für ψ die (16) entsprechende Differentialgleichung, in der aber jetzt für $\varkappa$ allgemein zu setzen ist:

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{\Sigma n_i z_i^2}, \tag{21}$$

oder unter Einführung der molaren Konzentrationen γ_i in Mol/Liter Lösung gemäß

$$\gamma_i = \frac{n_i \cdot 1000}{N}:$$

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT \cdot 1000}} \sqrt{\Sigma \gamma_i z_i^2}. \tag{22}$$

Es hängt also die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ bei gegebenem Lösungsmittel und gegebener Temperatur nur von dem Ausdruck $\sqrt{\Sigma \gamma_i z_i^2}$ ab. Wir wollen nach einem Vorschlage von Bjerrum das Produkt

$$\gamma_i z_i^2$$

aus molarer Konzentration und Quadrat der Wertigkeit des Ions der Sorte i die *„ionale Konzentration des Ions der Sorte i"* nennen, und mit Γ_i bezeichnen. Wir definieren also

$$\Gamma_i = \gamma_i z_i^2 ; \tag{23}$$

und ferner nennen wir

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i = \Sigma \gamma_i z_i^2 , \tag{24}$$

die *„ionale Gesamtkonzentration"* oder schlechthin die „ionale Konzentration der Lösung"[1]). Dann können wir kurz schreiben:

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000}} \sqrt{\Gamma} \tag{25}$$

oder für Wasser bei 0° C

$$\varkappa = 0{,}229 \sqrt{\Gamma} . \tag{26}$$

Ehe wir die Bestimmung der Potentialverteilung auf Grund von (18) ausführen, möge die Bedeutung der charakteristischen Länge $\frac{1}{\varkappa}$ näher beleuchtet werden. Es sei in die Elektrolytlösung eine ebene Elektrode eingetaucht, deren Oberfläche gegenüber dem Innern der Lösung die Potentialdifferenz ψ_0 besitze. Der Übergang von ψ_0 auf 0 wird dann innerhalb der Flüssigkeit in einer Schicht von endlicher Dicke stattfinden, welche durch die obigen Übergänge gegeben ist. Die Differentialgleichung (16) für ψ wird dann nämlich

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \varkappa^2 \psi ,$$

wenn x den Abstand von der Elektrode mißt. Die den Grenzbedingungen entsprechende Lösung dieser Gleichung lautet

$$\psi = \psi_0 e^{-\varkappa x} ;$$

und hieraus ergibt sich nach (14) die mit dem Potential verknüpfte Ladungsdichte zu:

$$\varrho = -\frac{D\varkappa^2}{4\pi} \psi_0 e^{-\varkappa x} .$$

Es mißt also $\frac{1}{\varkappa}$ diejenige Länge, auf der das Potential und die elektrische Ladungsdichte der in der Nähe der Elektrode befindlichen Ionenatmosphäre auf den e-ten Teil abfällt. Die charakteristische Länge ist also ein Maß für die Dicke einer solchen Ionenatmosphäre (d. h. der bekannten Helmholtzschen Doppelschicht). Sie ist nach (25) abhängig von ionaler Konzentration, Temperatur und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

[1]) Die hier als ionale Konzentration der Lösung definierte Größe ist das Doppelte des von G. N. LEWIS als „ionic-strength" bezeichneten Ausdrucks $\frac{1}{2}\Sigma\gamma_i z_i^2$. Siehe das dritte Kapitel dieses Abschnitts.

Nachdem nunmehr die Bedeutung der charakteristischen Länge $\frac{1}{\varkappa}$ klargelegt ist, kehren wir zur Aufgabe der Bestimmung des mittleren Potentials an der Stelle eines Ions zurück. Hierzu hat man nur nötig, die Differentialgleichung (18) zu integrieren, wozu natürlich die Einführung von Grenzbedingungen an der Oberfläche des Ions notwendig ist. Es würde dem Sinne der auf die Poissonsche Gleichung aufgebauten Überlegung, welche mit einer kontinuierlichen Ladungsverteilung rechnet, nicht entsprechen, detailliertere Vorstellungen über die Verhältnisse in der unmittelbaren Nähe des Ions einzuführen. Es soll deshalb das Ion einfach als Kugel angesehen werden, der sich die übrigen Ionen im Mittel bis auf einen Abstand a nähern können, wobei also die für a einzusetzende Größe von den übrigen in der Lösung vorhandenen Ionen abhängig sein wird. Bei völlig gleichdimensionierten Ionen hätte man also a als von der Größenordnung des Ionen*durchmessers* zu erwarten. Auf Grund dieses Bildes kann dann die Potential- und Ladungsverteilung um das Ion berechnet werden. Uns interessiert hier nur das von den umgebenden Ionen an der Stelle des Ions erzeugte Potential. Man erhält dafür den Wert[1]):

$$\psi = -\frac{e}{D}\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}. \tag{27}$$

Hieraus kann nun die Ladungsarbeit gegen das Potential der umgebenden Ionen berechnet werden. Besonders einfach wird dies, wenn man sich auf so kleine Konzentrationen beschränkt, daß $\varkappa a$ neben 1 vernachlässigt werden kann, d. h. wenn die Konzentration so klein ist,

[1]) In diesem Resultat kommt ein wesentliches Versehen in den Ghoshschen Überlegungen zum Ausdruck: Das Potential an der Stelle des Ions und somit die Energie der Lösung enthält die absolute Temperatur als wesentlichen Parameter, da die charakteristische Länge $\varkappa$ nach (21) diese Größe enthält (und zwar nicht nur insofern, als D mit T variiert). Es ist also unzulässig, für die Energie der Lösung den mittleren Abstand der Ionen, wie man ihn aus einer Gitteranordnung umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus der Konzentration berechnet, als bestimmend anzusehen; wesentlich für diese Energie ist vielmehr eine ganz andere Länge $\frac{1}{\varkappa}$, welche neben den Ladungen und Konzentrationen die *Temperatur* enthält, entsprechend dem Umstand, daß die mittlere Ionenverteilung um ein Ion von der Temperatur abhängt und nicht wie beim Raumgitter eine mit der Temperatur unveränderliche Ionenordnung vorhanden ist. Es muß als Zufall angesehen werden, daß in dem Temperatur- und Konzentrationsgebiet, in dem man sich für gewöhnlich befindet, diese beiden Längen von derselben Größenordnung werden, und nur diesem zufälligen Umstande ist es zuzuschreiben, daß die Resultate der Ghoshschen Theorie für gewisse Elektrolyttypen in einem gewissen Konzentrationsgebiet die richtige Größenordnung treffen.

daß der Ionendurchmesser klein gegen die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ ist. Dann wird nämlich einfach[1])

$$\psi = -\frac{e}{D}\varkappa, \tag{27'}$$

und es spielt die Größe der Ionen keine Rolle mehr, sondern nur mehr ihre Ladung. Auf diesen Fall wollen wir uns zunächst beschränken. Wir erhalten dann zwar nur das Grenzgesetz für kleine Konzentrationen, in dem Sinne, daß es eine um so bessere Annäherung darstellt, je kleiner die Konzentration ist, haben dafür aber den Vorteil, daß die Formeln einfacher und übersichtlicher werden.

Aus dem Potential (27') erhält man leicht die Ladungsarbeit zu

$$w = -\frac{e^2\varkappa}{3D}, \tag{28}$$

sie ist also stets negativ, d. h. man gewinnt bei der Ladung Arbeit. Da nun im Falle des ein–einwertigen Elektrolyten im ganzen N Ionen jeder Sorte mit der Ladung ε in der Lösung vorhanden sind, so wird also die gesamte Ladungsarbeit

$$W = -2N\frac{\varepsilon^2\varkappa}{3D}. \tag{29}$$

§ 3. Das Grenzgesetz für den osmotischen Koeffizienten[2]).

Nach den Ausführungen in § 1 kann nun der osmotische Druck ohne weiteres bestimmt werden, denn es galt nach (11)

$$P = \overline{P} - \frac{\partial W}{\partial V}.$$

Die Abhängigkeit der Größe W vom Volumen V ist durch die Definition von $\varkappa$ gegeben; so liefert eine einfache Differentiation für den osmotischen Druck P:

$$P = \overline{P} - \frac{\varepsilon^2\varkappa}{3D}\frac{N}{V}$$

oder, da

$$\overline{P} = 2nkT \quad \text{und} \quad \frac{N}{V} = n:$$

$$P = 2nkT\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\varkappa\right).$$

---

[1]) Dieser Ausdruck kann so gedeutet werden: Das von den umgebenden Ionen an der Stelle des Ions der Ladung e erzeugte Potential hat den Wert, als ob die entgegengesetzte Ladung $-e$ auf einer Kugel um den Mittelpunkt des Ions vom Radius $\frac{1}{\varkappa}$ gleichmäßig verteilt wäre.

[2]) Von P. DEBYE ist auch eine kinetische Ableitung dieses Grenzgesetzes gegeben worden (2).

Der osmotische Koeffizient g wird

$$g = \frac{P}{\bar{P}} = 1 - \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\varkappa \tag{30}$$

oder

$$1 - g = \frac{\bar{P} - P}{\bar{P}} = \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\varkappa. \tag{30'}$$

Es ist also der wirkliche osmotische Druck kleiner als der ideale, und es wird $1 - g$, d. h. die relative Abweichung des wirklichen osmotischen Druckes vom idealen proportional der zweiten Wurzel aus der Konzentration, da $\varkappa$ dieser Größe proportional ist. Setzt man nun für $\varkappa$ seinen Ausdruck (19) ein und mißt die Konzentration statt in Molekülzahl pro ccm (n) in Mol/Liter (γ), so gilt für diese letztere:

$$n = \frac{\gamma}{1000} N \quad (N = 6{,}06 \cdot 10^{23} \text{ Loschmidtsche Zahl})$$

und es wird

$$1 - g = \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\sqrt{\frac{4\pi N\varepsilon^2}{DkT \cdot 1000}}\sqrt{2\gamma}. \tag{31}$$

Setzt man Zahlenwerte ein ($\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ e. s. e., $k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$), so wird für Wasser bei 0° C unter Benutzung des von DRUDE angegebenen Wertes 88,23 für die Dielektrizitätskonstante bei dieser Temperatur:

$$1 - g = 0{,}263\sqrt{2\gamma}. \tag{32}$$

Die Theorie verlangt also nicht nur, daß in der Grenze für kleine Konzentration $1 - g$ proportional mit der zweiten Wurzel aus der Konzentration anwächst, sondern legt auch den in diesem Grenzgesetz auftretenden Proportionalitätsfaktor zahlenmäßig fest, sowohl in seiner Abhängigkeit vom Lösungsmittel (charakterisiert durch dessen Dielektrizitätskonstante), als auch von der Temperatur.

Das hier angegebene Resultat bezieht sich auf einen ein—einwertigen binären Elektrolyten vom Typus KCl. Es besteht keine Schwierigkeit, für eine beliebige Elektrolytlösung (einheitlich oder Gemisch) zu einem entsprechenden Resultat zu gelangen.

Wir beschränken uns hier darauf, das Resultat für einen einheitlichen Elektrolyten anzugeben, dessen Molekül zerfällt in $\nu_1 \ldots \nu_i \ldots \nu_s$ Ionen der Sorten $1 \ldots i \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$. Ist n die Anzahl der pro ccm in Lösung gebrachten Moleküle, dann sind die Konzentrationen der Ionen $n_i = \nu_i n$ und es wird zunächst nach (21) die charakteristische reziproke Länge $\varkappa$:

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 n}{DkT}}\sqrt{\Sigma\nu_i z_i^2}, \tag{33}$$

oder unter Einführung der Konzentration γ in Mol pro Liter:

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi N\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000}} \sqrt{\gamma \Sigma \nu_i z_i^2} \,. \tag{33'}$$

Für $1 - g$ ergibt sich an Stelle von (31) der allgemeinere Ausdruck

$$1 - g = \frac{\varepsilon^2}{6DkT} \sqrt{\frac{4\pi N\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000}} \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i}{\nu}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\nu\gamma} \,, \tag{34}$$

wobei $\nu = \Sigma \nu_i$ gesetzt worden ist, und also angibt, in wieviel Ionen ein Molekül insgesamt zerfällt. Das Grenzgesetz für den osmotischen Druck bei kleinen Konzentrationen enthält also neben der das Lösungsmittel charakterisierenden Dielektrizitätskonstanten und der Temperatur nur mehr die Anzahlen und Wertigkeiten der Ionen, in Übereinstimmung mit der Erfahrungstatsache, daß bei den starken Elektrolyten mit abnehmender Konzentration die individuellen Eigenschaften der Ionen immer mehr zurücktreten, und das osmotische Verhalten durch den Typus des Elektrolyten bestimmt erscheint; ein Verhalten, das auf Grund der klassischen Dissoziationstheorie nicht gedeutet werden kann.

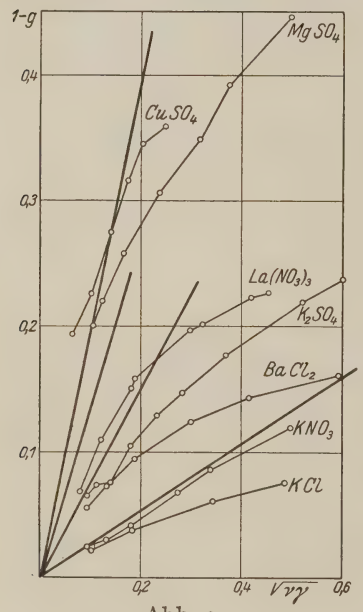


Abb. 2.

Wir führen in (34) noch den „Wertigkeitsfaktor" w ein, definiert durch:

$$w = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{35}$$

und können dann z. B. für Wasser bei 0° schreiben:

$$1 - g = 0{,}263\, w \sqrt{\nu\gamma} \,. \tag{36}$$

Die genauesten Bestimmungen des osmotischen Koeffizienten sehr verdünnter Lösungen starker Elektrolyte liegen in einer Reihe ausgezeichneter Messungen amerikanischer Forscher[1]) von Gefrierpunktserniedrigungen vor. Ist Δ die Gefrierpunktserniedrigung in Graden, wie sie sich ohne Berücksichtigung der Ionenkräfte bei vollständiger Dissoziation errechnen würde, und Δ die wirklich beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, so ist aus thermodynamischen Gründen die

[1]) ADAMS (6), HALL und HARKINS (12), BEDFORD (7).

relative Verminderung der Gefrierpunktserniedrigung gleich der relativen Verminderung des osmotischen Druckes:

$$\frac{\bar{\Delta} - \Delta}{\bar{\Delta}} = \frac{\bar{P} - P}{P} = 1 - g,$$

und wird also durch den osmotischen Koeffizienten gemessen[1]).

In Abbildung 2 ist deshalb für verschiedene Vertreter von vier verschiedenen Elektrolytentypen $1 - g$, so wie es aus jenen Beobachtungen folgt, als Funktion der Wurzel aus der Ionenkonzentration[2]) $\nu\gamma$ aufgetragen. Die geraden Linien stellen das theoretisch abgeleitete Grenzgesetz dar. Ihre Neigung ist hiernach durch den Faktor 0,263 w gegeben.

Die vier Salztypen haben, wie man aus dem angegebenen Ausdruck (35) für w leicht verifiziert, die Wertigkeitsfaktoren:

$$\left.\begin{array}{l} KCl\colon\ w = 1; \quad K_2SO_4\colon\ w = 2\sqrt{2}; \quad La(NO_3)_3\colon\ w = 3\sqrt{3}; \\ \qquad\qquad\qquad MgSO_4\colon\ w = 4\sqrt{4}. \end{array}\right\} \quad (37)$$

Man sieht, daß tatsächlich für kleine Konzentrationen eine Annäherung der beobachteten Werte an die theoretischen Grenzgeraden stattfindet und keine Rede davon ist, daß die Kurven in den Nullpunkt mit verschwindender Tangente einmünden, wie es nach dem Massenwirkungsgesetz in dieser Darstellung sein müßte.

§ 4. Die individuellen Abweichungen vom Grenzgesetz bei endlichen Konzentrationen. Berücksichtigung der Ionengröße.

Die Abbildung 2 zeigt aber, daß sogar bei den kleinsten hier gemessenen Konzentrationen deutliche Abweichungen vom Grenzgesetz vorhanden sind, in dem Sinne, daß die mit Hilfe des Grenzgesetzes berechnete Gefrierpunktserniedrigung um so mehr zu klein ausfällt, je höher die Konzentration ist. Wie man bemerkt, ist die Größe dieser Abweichungen für die verschiedenen Ionen durchaus individuell. Dies wird noch deutlicher durch die folgende Abbildung 3 illustriert, in welcher $1 - g$ für eine Reihe ein—einwertiger Elektrolyte als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ aufgetragen ist[3]). Man bemerkt hier z. B. bei den Chloriden der Alkalimetalle die bemerkenswerte Reihenfolge:

Cs, K, Na, Li.

[1]) Für höhere Konzentrationen sind hieran gewisse Korrektionen anzubringen, die hier nicht interessieren.

[2]) Die Konzentrationsangaben beziehen sich teils auf Mol/Liter, teils auf Mol/1000 g Wasser. Für die hier in Betracht kommenden Konzentrationen spielt das keine merkbare Rolle.

[3]) Es ist außerdem die aus der Ghoshschen Theorie folgende Kurve gestrichelt eingetragen. Nach ihr sollte bei gleicher Konzentration $1 - g$ für alle Elektrolyte desselben Typus denselben Wert haben. Man sieht, wie große Abweichungen davon auftreten.

(Das zusammengesetzte Nitration spielt eine besondere Rolle, wie ebenfalls in der Abbildung zum Ausdruck kommt.)

Abweichungen vom Grenzgesetz in der vorhandenen Richtung sind nun durchaus zu erwarten; denn das Gültigkeitsgebiet des Grenzgesetzes beschränkt sich dessen Ableitung gemäß auf solche Konzentrationen, bei denen die endliche Ionengröße neben der charakteristischen Länge $\frac{1}{\varkappa}$ vernachlässigt werden kann. Für die kleinste bei KCl gemessene Konzentration von $\gamma = 0{,}005$ Mol/Liter beträgt aber z. B. jene Länge etwa $140 \cdot 10^{-8}$ cm. Nimmt man den „Ionendurchmesser" zu etwa $3 \cdot 10^{-8}$ cm an, so kann man also schon erwarten, daß der Fehler welchen man bei Vernachlässigung der Ionengröße begeht, einige Prozent betragen kann. Es bietet nun aber auch keine Schwierigkeit, mit Hilfe des ungekürzten Ausdrucks (27) für das mittlere elektrische Potential an der Stelle des Ions die Berechnung des osmotischen Koeffizienten unter Berücksichtigung der endlichen Ionengröße durchzuführen. Das Resultat enthält dann, wie jener Ausdruck für das Potential, die Produkte $\varkappa a_i$, d. h. die Verhältnisse der „Ionendurchmesser" a_i zur charakteristischen Länge $\frac{1}{\varkappa}$. Nehmen wir der Einfachheit halber, und weil jene Ionendurchmesser selbst nur einen Mittelwert für die Abstände darstellen, bis auf welche sich die übrigen Ionen dem betreffenden Ion nähern können, an, alle a_i ließen sich durch einen Mittelwert a ersetzen, so erhält man statt des Grenzgesetzes (36) für den osmotischen Koeffizienten wässeriger Lösungen bei 0° den Ausdruck:

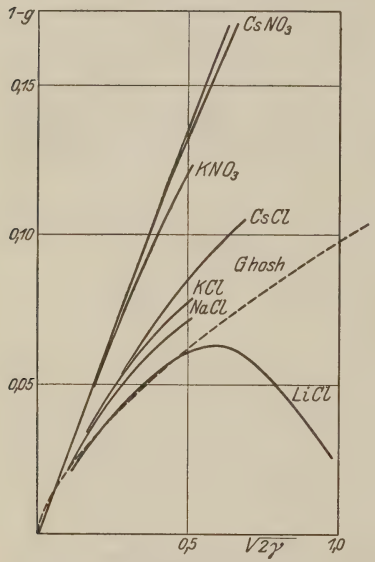


Abb. 3.

$$1 - g = 0{,}263\, w \sqrt{\nu\gamma}\ \sigma(\varkappa a)\,, \tag{38}$$

in dem a für jenen Mittelwert steht und $\sigma(x)$ eine Funktion ist, die explicite angegeben werden kann[1]) und sich für kleine Werte von x entwickeln läßt zu:

$$\sigma(x) = 1 - \frac{3}{2}x + \frac{9}{5}x^2 - 2x^3 + \ldots \tag{38'}$$

[1]) Es ist $\sigma(x) = \frac{3}{x^3}\left[(1+x) - \frac{1}{1+x} - 2\log(1+x)\right]$.

Man kann nun versuchen, den mittleren Radius a so zu wählen, daß mit seiner Hilfe die Abweichungen vom Grenzgesetz dargestellt werden. Man hat dann zur Charakterisierung der individuellen Eigenschaften jedes Salzes einen Parameter zur Verfügung. In Abbildung 4, in welcher die mit passenden a-Werten berechneten Größen $1-g$ als Kurven eingetragen sind, sieht man, daß es so in der Tat gelingt, für nicht zu große Konzentrationen (etwa einige Zehntel Mol/Liter) die Abweichungen vom Grenzgesetz recht befriedigend darzustellen. Die „Durchmesser" wurden hier jeweils aus dem bei der höchsten Konzentration gemessenen Punkte bestimmt und ergaben sich zu:

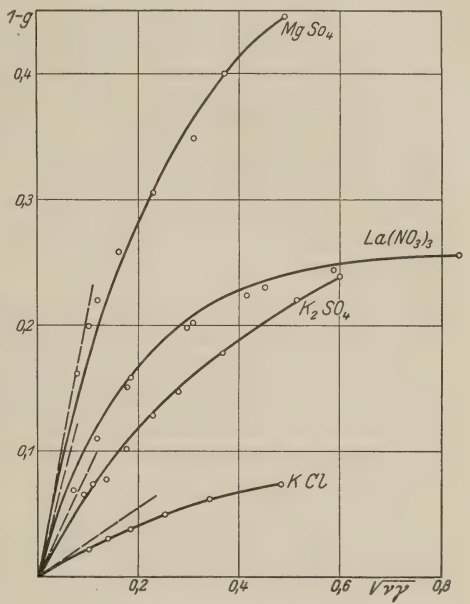


Abb. 4.

Für: KCl: $a = 3{,}76 \cdot 10^{-8}$cm;
K_2SO_4: $a = 2{,}69 \cdot 10^{-8}$cm;
$La(NO_3)_3$: $a = 4{,}97 \cdot 10^{-8}$cm;
$MgSO_4$: $a = 3{,}55 \cdot 10^{-8}$cm.

Sie haben also die zu erwartende Größenordnung. Es fällt jedoch eines auf: Betrachtet man etwa die Reihe der Alkalichloride (Abb. 3), so sieht man, daß man dem Li den größten und dem Cs den kleinsten Durchmesser zuschreiben muß, um die beobachteten Kurven darzustellen, also die umgekehrte Reihenfolge, wie man sie für die wirkliche Größe der Ionen erwartet. Ferner müßte man z. B. beim $CsNO_3$ einen besonders kleinen Durchmesser einführen, viel kleiner, als er den wirklichen Dimensionen der Ionen entspricht. Über die Deutung dieses Verhaltens mögen im nächsten Paragraphen einige Bemerkungen Platz finden, wobei wir uns aber mit qualitativen Überlegungen begnügen wollen.

§ 5. Bemerkungen über das Verhalten konzentrierter Lösungen. Berücksichtigung der Deformierbarkeit der Ionen.

Von vornherein wird man sich natürlich darüber klar sein, daß die Einführung der „Ionendurchmesser" nur einen ersten Schritt darstellt, um die Abweichungen vom Grenzgesetz bei endlichen Konzentrationen zu erfassen. So bemerkten wir schon bei der Besprechung der Ableitung

der osmotischen Zustandsgleichung im ersten Paragraphen, daß eine Durchführung der Theorie für höhere Konzentrationen darauf Rücksicht zu nehmen hat, daß durch die Anwesenheit der Ionen die Lösung in dielektrischer Hinsicht verändert wird. (Wie das dort darin zum Ausdruck kam, daß die Entladungs- und Wiederladungsarbeit eines Ions gegen das von ihm selbst erzeugte Potential sich wegen der Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten von äußerst verdünnter Lösung und Lösung endlicher Konzentration unterscheiden.) Dieses gibt für $1 - g$ ein Glied, welches linear mit der Konzentration geht, wenn die Veränderung der Dielektrizitätskonstante proportional der Konzentration gesetzt wird. Anderseits ergibt auch die Berücksichtigung der endlichen Ionengröße in erster Näherung ein der Konzentration proportionales Glied[1]), so daß also der ohne Berücksichtigung jenes Effektes errechnete Durchmesser jenen Effekt mit enthalten wird.

Es wurde gelegentlich auch schon erwähnt, daß bei vielen Elektrolyten in wässeriger Lösung für hohe Konzentrationen (von der Größenordnung 1 bis einige Mol/Liter) der nach der klassischen Theorie für vollständige Dissoziation errechnete Wert des osmotischen Druckes überschritten wird, ein Verhalten, das durch alleinige Berücksichtigung der Ionengröße nicht erklärt werden kann, da hierbei nach (38) sich $1 - g$ stets positiv ergibt.

Die Berücksichtigung der Veränderung der Dielektrizitätskonstante der Lösung durch die Anwesenheit der Ionen ist hingegen imstande, hierfür eine Erklärung zu liefern. Wir wollen dies hier nicht rechnerisch verfolgen, sondern nur veranschaulichen, indem wir die Verhältnisse von einer etwas anderen Seite beleuchten.

Vom atomistischen Standpunkte aus ist es klar, daß so komplizierte Gebilde, wie es die Ionen sind, nicht lediglich durch ihre Ladungen und Größen charakterisiert werden können, sondern daß auch ihr spezieller Bau für die zwischen den Ionen wirkenden elektrischen Kräfte von Belang sein muß. Ein Ion ist kein starres Gebilde, sondern die Bahnen, welche die Elektronen in dem Ion beschreiben, werden unter dem Einfluß äußerer elektrischer Kräfte Deformationen erfahren. Dieses bedingt, daß zu den rein Coulombschen Kräften Zusatzkräfte auftreten (in der obigen Darstellung durch die Änderung der Dielektrizitätskonstanten mit der Konzentration gefaßt), welche in einem Medium mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie es das Wasser ist, wie man leicht feststellt, im allgemeinen einer Abstoßung zwischen den Ionen entsprechen.

---

[1]) Es ist $1-g \sim \sqrt{\gamma}\,\sigma(\varkappa a)$; $\sigma(\varkappa a)$ gibt entwickelt (s. 38′) $\sigma(\varkappa a) = 1 - \frac{3}{2}\varkappa a + \cdots$, also wird, da $\varkappa \sim \sqrt{\gamma}$, $1 - g$ in zweiter Näherung dargestellt durch $1 - g \sim (\sqrt{\gamma} - A\gamma)$, wo A eine Konstante, die den Ionendurchmesser enthält.

Bekanntlich werden in Luft befindliche, ungeladene Körper von einem elektrisch geladenen Körper stets angezogen, d. h. sie erfahren Kräfte, welche sie nach Stellen zu treiben suchen, an welchen der Absolutwert der elektrischen Feldstärke (oder bei zeitlich veränderlichen Feldern das mittlere Quadrat der elektrischen Feldstärke) am größten ist. Diese Anziehung kommt durch elektrische Induktion zustande. Die elektrischen Ladungen in dem Körper, welcher induziert wird, sind nicht starr mit den Punkten des Körpers verbunden, sondern erfahren unter dem Einfluß elektrischer Kräfte Verschiebungen: Der Körper wird „polarisiert". Diese Polarisation erfolgt stets in dem Sinne, daß eine Anziehung stattfindet. Macht man aber den Versuch mit einem dielektrischen Körper nicht in Luft, sondern in einem Medium, dessen Dielektrizitätskonstante größer als die des Körpers ist, so stellt man eine Abstoßung fest, d. h. der Körper erfährt jetzt Kräfte, welche ihn an Stellen zu treiben suchen, wo das mittlere Quadrat der Feldstärke am kleinsten ist. Man kann das qualitativ leicht so verstehen: Unter der Einwirkung des elektrischen Feldes wird sowohl das Medium, wie der Körper polarisiert. Da das Medium aber eine höhere Dielektrizitätskonstante hat, so wird es stärker polarisiert als der Körper, also ist auch die auf die Volumeneinheit des Mediums ausgeübte Anziehungskraft stärker als die entsprechende beim Körper, und der Effekt ist die Abstoßung.

Den ganz analogen Fall wird man im allgemeinen bei den Ionen zu erwarten haben; Wasser besitzt eine außerordentlich hohe Dielektrizitätskonstante. Es ist sehr gut polarisierbar, und zwar vor allem deshalb, weil seine Moleküle elektrische Dipole tragen, d. h. die elektrischen Schwerpunkte von positiven und negativen Ladungen des Moleküls nicht zusammenfallen. Die Polarisation des Wassers wird daher nicht nur durch eine Deformation der Ladungsanordnung im Molekül erzeugt, sondern hauptsächlich durch eine Einstellung dieser schon ohne äußeres Feld vorhandenen Dipole in Richtung des Feldes. Die einfachen Ionen hingegen besitzen keine Dipole[1]); sie sind also nur auf Grund ihrer Deformierbarkeit und daher schwächer als das Wasser polarisierbar. Infolgedessen werden bei der Annäherung zweier Ionen im Wasser zu den Coulombschen Kräften abstoßende Kräfte hinzukommen, die ceteris paribus von der Polarisierbarkeit der Ionen abhängen werden, und man kann sich so vorstellen, daß bei hohen Konzentrationen, wo die Ionen nahe aneinander sind, diese abstoßenden Kräfte eine Erhöhung des osmotischen Druckes bedingen können.

Faßt man die hier nur qualitativ angedeuteten Überlegungen quantitativ, so bekommt man für die Wirkung dieses Effekts die richtige

[1]) Anders kann der Fall liegen bei zusammengesetzten Ionen, wie z. B. NO_3; vergleiche dessen besonderes Verhalten.

Größenordnung und kann auch die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten in Übereinstimmung mit dem Experiment darstellen.

Bisher ist man gewohnt, das besondere Verhalten bei hohen Konzentrationen, das besonders deutlich eben im Überschreiten des für vollständige Dissoziation errechneten osmotischen Druckes zum Ausdruck kommt, auf die sogenannte „Hydratation" der Ionen, d. h. eine Bindung zwischen Ionen und Wassermolekülen, zurückzuführen. W. BILTZ und H. C. JONES haben zuerst in dieser Richtung gearbeitet. Hier wird der Versuch gemacht, diese „Bindung" auf Grund elektrischer Kräfte zu deuten; denn man bemerkt, daß es nur eine andere Ausdrucksweise ist, ob man von einer Abstoßung der Ionen im Wasser oder einer Anziehung zwischen Ionen und Wasser spricht. Natürlich soll nicht gesagt sein, daß es nicht auch Ionen gäbe, bei denen eine Verbindung zwischen einem Ion und Wassermolekülen in chemischem Sinne, eine *wirkliche Hydratation*, statthat. Die Entscheidung, ob man in einem bestimmten Falle eine solche annehmen muß, wird im allgemeinen nicht leicht sein.

Zweites Kapitel.

Allgemeine thermodynamische Grundlagen.

§ 1. Freie Energie und thermodynamisches Potential.

In den vorangehenden Ausführungen haben wir uns auf die osmotische Zustandsgleichung beschränkt, d. h. auf heterogene Gleichgewichte, an denen lediglich die Moleküle des Lösungsmittels beteiligt sind. Es wurde bereits bemerkt, daß hiermit natürlich nur ein Teilgebiet der Erscheinungen behandelt ist, während das gesamte thermodynamische Verhalten in einheitlicher und übersichtlicher Weise beschrieben werden kann, wenn man vom thermodynamischen Potiential der Lösung ausgeht. Es wird daher nützlich sein, ehe wir auf die einzelnen Erscheinungen vom Standpunkte der hier referierten Theorie noch etwas eingehen, die allgemeinen thermodynamischen Zusammenhänge, welche *unabhängig von jeder speziellen Theorie* der Lösungen Gültigkeit haben, kurz zu behandeln.

Bekanntlich wird in der Thermodynamik gezeigt, daß das thermodynamische Verhalten eines Systems vollständig bestimmt ist, wenn eines der vielen möglichen thermodynamischen Potentiale als Funktion der richtig gewählten Variabeln (der äußeren Zustandsvariabeln und der unabhängigen Bestandteile) gegeben ist. Wählt man z. B. das Volumen V und die Temperatur T als unabhängige Zustandsvariable, dann ist die *freie Energie*

$$F = U - TS \tag{39}$$

(U Energie, S Entropie) ein solches thermodynamisches Potential. Aus dem ersten und zweiten Hauptsatz folgert man: Damit Gleichgewicht besteht, muß die freie Energie gegenüber allen denkbaren, bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur ausgeführten Änderungen der Molekülzahlen (in einer Phase selber, oder Übertritt von einer Phase in eine andere) ein Minimum sein, also die Variation der freien Energie F des ganzen Systems bei solchen Änderungen verschwinden.

Bei den Versuchen, welche in der Regel bei Lösungen vorgenommen werden, wird nun für gewöhnlich nicht das Volumen, sondern der Druck p konstant gehalten. Es ist demnach im allgemeinen den Versuchsbedingungen angemessener, dasjenige thermodynamische Potential zu wählen, für welches p und T die unabhängigen Variablen sind. Dieses ist das bekannte „Gibbsche thermodynamische Potiential" Z[1]), das wir im folgenden kurz *thermodynamisches Potential* nennen wollen):

$$Z = U - TS + pV = F + pV. \tag{40}$$

Es unterscheidet sich von der freien Energie durch den Zusatz pV. Für Z folgert man aus den beiden Hauptsätzen: Für Gleichgewichtszustände muß Z gegenüber allen denkbaren bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vorgenommenen Änderungen der Molekülzahlen ein Minimum sein; die Variation von Z also verschwinden (dabei ist vorausgesetzt, daß keine andere als Druckarbeit geleistet wird).

Die Bedeutung von F und Z kann folgendermaßen veranschaulicht werden: Führt man das System auf irgendeinem *isothermen reversiblen* Wege (der also aus lauter Gleichgewichtszuständen besteht) aus *einem* Zustand in einen anderen über, dann ist die dabei am System geleistete Arbeit gleich der Zunahme der freien Energie F des Systems; führt man das System auf irgendeinem *isothermen* und *isobaren reversiblen* Wege aus *einem* Zustand in einen anderen über, dann ist die dabei am System geleistete Arbeit vermindert um die Druckarbeit gleich der Zunahme von Z.

§ 2. Der allgemeine Ausdruck für das thermodynamische Potential idealer und wirklicher Lösungen. Aktivitätspotentiale und Aktivitätskoeffizienten.

Zur Aufstellung des Ausdrucks für das thermodynamische Potential wirklicher Lösungen gehen wir wie bei der Behandlung der osmotischen Zustandsgleichung von einer „idealen" Lösung aus; man kann dabei eine ideale Lösung anschaulich ungefähr so definieren, daß man solche Lösungen darunter versteht, bei denen zwar Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem vorhanden sein können, nicht aber Kräfte zwischen

[1]) Oder das Plancksche Φ, welches sich von Z um den Faktor $-\frac{1}{T}$ unterscheidet.

den Molekülen[1]) des Gelösten untereinander. Genau wird eine ideale Lösung dadurch definiert, daß ihre Energie und ihr Volumen sich als eine lineare Funktion der Molekülzahlen darstellen lassen. Wir gehen *deshalb* von einer idealen Lösung aus, weil für diese der Ausdruck für das thermodynamische Potential bekannt ist, und die Berücksichtigung der Kräfte der gelösten Moleküle aufeinander sowie eine Beeinflussung der Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem durch das Gelöste eingeführt werden kann durch Anbringung eines Zusatzes an dem Potential der idealen Lösung.

Bezeichnen wir mit N_0 die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels, mit $N_1, \ldots N_i, \ldots N_s$ die Anzahlen der gelösten Moleküle[2]) der Sorten $1, \ldots i, \ldots s$, welche insgesamt in der Lösung vorhanden sind, und mit c_0, c_i die Konzentrationen (Molenbrüche):

$$c_0 = \frac{N_0}{N_0 + \sum_1^s N_i} \qquad c_i = \frac{N_i}{N_0 + \sum_1^s N_i}, \tag{41}$$

so lautet der Ausdruck für das thermodynamische Potential Z einer idealen Lösung[3]):

$$\bar{Z} = N_0 [\zeta_0 + kT \log c_0] + \Sigma' N_i [\zeta_i + kT \log c_i], \tag{42}$$

wobei $k = R/N = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ erg die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Die Größen ζ_0, ζ_i hängen von Druck und Temperatur, nicht aber von den Konzentrationen ab. Sie enthalten u. a. auch die Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem. Das Summenzeichen mit dem Strich soll dabei andeuten, daß die Summe über alle Molekülsorten mit Ausnahme der Moleküle des Lösungsmittels zu erstrecken ist.

Wenn wir nicht besonders zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zu unterscheiden brauchen, wollen wir kurz

$$\bar{Z} = \Sigma N_i [\zeta_i + kT \log c_i] \tag{42'}$$

schreiben, wobei nun die Summe über alle Molekülsorten zu erstrecken ist.

[1]) Wenn wir hier und im folgenden von Molekülen sprechen, so sollen darunter stets Einzelteilchen gemeint sein, gleichgültig, ob es sich um Ionen oder Moleküle im üblichen Sinne handelt.

[2]) Wir rechnen mit den wirklichen Molekülzahlen, nicht mit Molzahlen, entsprechend dem Umstand, daß die Theorie, welche das Verhalten der Lösung wiedergeben soll, eine Molekulartheorie ist. Dem entspricht das Auftreten der Boltzmannschen Konstanten k statt der Gaskonstanten R im thermodynamischen Potential.

[3]) Man gewinnt diesen Ausdruck bekanntlich (siehe z. B. PLANCK, Thermodynamik), indem man zunächst feststellt, daß für eine ideale Lösung das thermodynamische Potential die Form

$$\bar{Z} = N_0 \zeta_0 + \Sigma' N_i \zeta_i + CT$$

haben muß, wobei C noch von den Molekülzahlen, nicht aber von Druck und Temperatur abhängen kann. Dann denkt man sich das System bei unveränderten Molekülzahlen in den idealen Gaszustand übergeführt, für welchen Z bekannt ist. Das ermöglicht dann die Bestimmung von C.

Will man zu einer Theorie der wirklichen Lösungen gelangen, so wird man zweckmäßig so verfahren, daß man untersucht, welche Änderungen an diesem Ausdruck auf Grund molekularer Vorstellungen über die intermolekularen Kräfte anzubringen sind. Indessen wird man, ohne über die spezielle Form dieser Änderungen etwas zu wissen, sagen können, daß sich der Zusatz W, welcher hinzuzufügen ist, in der Form

$$W = \Sigma N_i w_i \tag{43}$$

schreiben lassen muß, wo die w_i Energien sind, die von Druck, Temperatur und den Konzentrationen, nicht aber von den Molekülzahlen selber abhängen. Denn es gilt allgemein, daß das thermodynamische Potential eine homogene Funktion ersten Grades[1]) in den Molekülzahlen ist, und sich also in einer Form

$$Z = \Sigma N_i \lambda_i \tag{44}$$

darstellen muß. Definieren wir nun noch Größen h_i, die aus nachher zu erörternden Gründen „*Aktivitätspotentiale*" genannt seien, durch den Ansatz

$$h_i = e^{\frac{w_i}{kT}} \quad \text{oder} \quad \log h_i = w_i, \tag{45}$$

so kann also das Z der wirklichen Lösung geschrieben werden:

$$Z = \bar{Z} + W = \Sigma N_i [\zeta_i + kT \log c_i h_i], \tag{46}$$

und unterscheidet sich von dem der idealen Lösung nur dadurch, daß alle Konzentrationen mit den Aktivitätspotentialen multipliziert erscheinen.

Für alle Gleichgewichte, mag es sich um homogene oder heterogene handeln, kommt es darauf an, die Änderungen zu untersuchen, welche Z bei einer bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gedachten unendlich kleinen Änderung der Molekülzahlen erfährt. Denn die Gleichgewichtsbedingung lautet ja, daß das thermodynamische Potential gegenüber allen solchen möglichen Änderungen ein Minimum ist. Wir bezeichnen die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vorgenommenen Variationen der Molekülzahlen mit δN_i, und die zugehörige Variation von Z mit δZ. Dann wird bei einer zugleich erfolgten Änderung aller Molekülzahlen für ideale Lösungen[2]):

$$\delta \bar{Z} = \Sigma \frac{\partial \bar{Z}}{\partial N_i} \delta N_i = \Sigma [\zeta_i + kT \log c_i] \delta N_i; \tag{47}$$

[1]) Dieses folgt aus der Forderung, daß z. B. bei einer Verdoppelung aller Molekülzahlen auch Z sich verdoppeln muß. Eine homogene Funktion ersten Grades in den Molekülzahlen läßt sich aber stets in der obigen Form schreiben. Z. B.:

$$\sqrt{N_1^2 + N_2^2} = N_1 \sqrt{1 + \frac{N_2^2}{N_1^2}}.$$

[2]) Bei der Bildung von $\delta \bar{Z}$ und δZ ist zu beachten, daß $\sum_k N_k \frac{\partial \log c_k}{\partial N}$ wegen der Beziehung $\sum_k c_k = 1$, welche die Konzentrationen gemäß ihrer Definition erfüllen, verschwindet.

und für wirkliche Lösungen:

$$\delta Z = \Sigma \frac{\partial Z}{\partial N_i} \delta N_i = \Sigma \left[\zeta_i + kT \left(\log c_i + \log h_i + \sum_k N_k \frac{\partial \log h_k}{\partial N_i} \right) \right] \delta N_i . \quad (47')$$

Setzt man nun

$$\log h_i + \sum_k N_k \frac{\partial \log h_k}{\partial N_i} = \log f_i , \quad (48)$$

so kann man die Variation des Z der wirklichen Lösung schreiben:

$$\delta Z = \Sigma [\zeta_i + kT \log c_i f_i] \delta N_i . \quad (49)$$

Die f_i hat man als *„Aktivitätskoeffizienten"* bezeichnet[1]). Sie sind aus den h_i nach (48) durch Differentiation ableitbar, man kann deshalb die h_i passend *„Aktivitätspotentiale"* nennen. Der ganze Unterschied im Verhalten wirklicher und idealer Lösungen läßt sich also so darstellen, daß man nicht mit den wirklichen, sondern mit fiktiven Konzentrationen, den *„Aktivitäten"* zu rechnen hat, welche aus den wirklichen Konzentrationen durch Multiplikation mit den Aktivitätskoeffizienten hervorgehen. Dabei ist nach (48) der Aktivitätskoeffizient jeder Molekülsorte außer von Druck und Temperatur von den Konzentrationen aller übrigen Molekülsorten abhängig.

Ehe wir nun auf die speziellen Ausdrücke eingehen, welche sich auf Grund molekulartheoretischer Vorstellungen oder auf Grund der Experimente für die Aktivitätskoeffizienten in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen, sowie von Druck und Temperatur ergeben, wollen wir kurz einige Anwendungen des für wirkliche Lösungen verallgemeinerten Ausdruckes für das thermodynamische Potential besprechen, um

[1]) Die Größen $\zeta_i + kT \log c_i f_i$ sind die Gibbsschen „chemischen Potentiale". GIBBS schreibt nämlich die Variation δZ in der allgemeinsten Form: $\delta Z = \Sigma \mu_i \delta N_i$. Es ist also $\mu_i = \frac{\partial Z}{\partial N_i}$. Weil nun Z selbst eine homogene Funktion ersten Grades in den N_i ist, so muß sich Z auch in der Form $Z = \Sigma \frac{\partial Z}{\partial N_i} N_i = \Sigma \mu_i N_i$ schreiben lassen. In unserem Falle heißt das also: Anstatt $Z = \Sigma N_i (\zeta_i + kT \log h_i c_i)$ kann auch geschrieben werden: $Z = \Sigma N_i [\zeta_i + kT \log c_i f_i]$ und daraus folgt: $\Sigma N_i \log h_i = \Sigma N_i \log f_i$ oder nach (48) $\Sigma \Sigma N_i N_k \frac{\partial \log h_k}{\partial N_i} = 0$. Es kann und wird sich also das einzelne $\log h_i$ von dem entsprechenden $\log f_i$ unterscheiden, insgesamt muß aber $\Sigma N_i [\log h_i - \log f_i]$ verschwinden. Es ist demnach für die Wahl des Einzelwertes der $\log h_i$ eine gewisse Freiheit vorhanden. Von diesem Standpunkte aus erschiene es mithin unrationell, neben den Aktivitätskoeffizienten noch die Aktivitätspotentiale einzuführen. Da aber die Art und Weise, wie man auf einem einfachen Wege zur Berechnung der $\log h_i$ gelangt, für diese bestimmte Einzelwerte liefert, ziehen wir es vor, die Aktivitätspotentiale beizubehalten.

an diesen die Bedeutung der Aktivitätskoeffizienten zu veranschaulichen. Wir teilen dabei die Anwendungen in zwei verschiedene Gruppen, in eine solche, bei der es sich um Gleichgewichte handelt, an denen lediglich das Gelöste beteiligt ist, und in eine andere, bei der am Gleichgewicht nur das Lösungsmittel beteiligt ist; am Schluß dieses Kapitels soll dann noch der Zusammenhang erörtert werden, der zwischen der Aktivität des Gelösten einerseits und der Aktivität des Lösungsmittels anderseits besteht, und dessen Bestehen darin seinen Grund hat, daß beide aus dem thermodynamischen Potential der Lösung abgeleitet werden.

§ 3. Anwendungen auf Gleichgewichte, an denen nur das Gelöste beteiligt ist.

a) *Das Dissoziationsgleichgewicht.* Als erste Anwendung behandeln wir das Dissoziationsgleichgewicht eines binären Elektrolyten. Wir bezeichnen mit $N_1 = N_2 = N$ die Teilchenzahlen, mit $c_1 = c_2 = c$ die Konzentrationen (Molenbrüche) der Ionen jeder Sorte; mit N_3 die Zahl, mit c_3 die Konzentration der undissoziierten Moleküle. Die Gleichgewichtsbedingung verlangt, daß für jede mögliche, bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vorgenommene Variation der Molekülzahlen die Variation von Z verschwindet. Die einzig mögliche Art einer Variation der Molekülzahlen besteht in einer Zerlegung eines Moleküls in seine beiden Ionen (oder dem umgekehrten Vorgang). Ist also δN_3 die Änderung der Anzahl der undissozierten Moleküle, so ist

$$\delta N_1 = \delta N_2 = -\delta N_3$$

und wird

$$\delta Z = (\zeta_1 + kT \log c_1 f_1)\,\delta N_1 + (\zeta_2 + kT \log c_2 f_2)\,\delta N_2 - (\zeta_3 + kT \log c_3 f_3)\,\delta N_3 = 0$$

oder

$$\log \frac{c_1 f_1 \cdot c_2 f_2}{c_3 f_3} = \frac{\zeta_3 - (\zeta_1 + \zeta_2)}{kT}.$$

Setzt man den auf der rechten Seite nur von Druck und Temperatur abhängigen Ausdruck gleich $\log K$, so folgt

$$\frac{c_1 f_1 \cdot c_2 f_2}{c_3 f_3} = K. \tag{50}$$

oder, da $c_1 = c_2 = c$:

$$\frac{c^2 f_1 f_2}{c_3 f_3} = K, \tag{50'}$$

Hierbei bedeutet K die für das Dissoziationsgleichgewicht maßgebende Gleichgewichtskonstante. Gegenüber (50) und (50') würde in gleicher Weise aus dem thermodynamischen Potential idealer Lösungen folgen:

$$\frac{c_1 c_2}{c_3} = \frac{c^2}{c_3} = K, \tag{50''}$$

d. h. das klassische Massenwirkungsgesetz. Das Massenwirkungsgesetz für wirkliche Lösungen unterscheidet sich also von dem für die idealen Lösungen nur dadurch, daß man für jede Ionen- und Molekülsorte nicht ihre Konzentration, sondern ihre „Aktivität" zu setzen hat, welche aus der Konzentration durch Multiplikation mit dem entsprechenden Aktivitätskoeffizienten hervorgeht.

Es mag hier noch bemerkt werden, daß natürlich jede Theorie, welche nur auf die Kräfte zwischen den gelösten Teilchen und auf die Kräfte zwischen Gelöstem und Lösungsmittel eingeht, von sich aus lediglich über die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichte, nicht aber über die Gleichgewichte selber etwas auszusagen vermag. So enthält hier die Dissoziationskonstante K die Größen ζ_i, welche neben den Kräften zwischen Lösungsmittel und Gelöstem den inneren Energien der Teilchen entsprechen.

b) *Die Löslichkeitsbeeinflussung vollständig dissoziierter Elektrolyte.* Es sei gefragt nach der Änderung der Löslichkeit, die ein vollständig dissoziierter Elektrolyt erfährt bei Zusatz beliebiger anderer vollständig dissoziierter Elektrolyte, deren Ionen mit den ursprünglich vorhandenen nicht zu Molekülen zusammentreten.

Betrachten wir zunächst das Gleichgewicht zwischen Elektrolyt und Bodenkörper ohne Zusatz von Fremdelektrolyten. Es zerfalle das Molekül des Elektrolyten in $\nu_1 \ldots \nu_i \ldots \nu_s$ (insgesamt $\Sigma\nu_i = \nu$), Ionen der Sorten $1 \ldots i \ldots s$. Sind insgesamt N Moleküle in Lösung gebracht, so sind also $N_1 = \nu_1 N, \ldots, N_s = \nu_s N$ Ionen der Sorten $1 \ldots s$ in der Lösung vorhanden und das thermodynamische Potential der Lösung kann also geschrieben werden

$$Z = N_0\zeta_0 + N_0 kT \log c_0 h_0 + \Sigma'[\nu_i(\zeta_i + kT \log c_i h_i)]N .$$

Das thermodynamische Potential des Bodenkörpers kann geschrieben werden:

$$Z' = \Sigma'\nu_i\zeta'_i N' ,$$

wenn N' die Anzahl der Moleküle des Bodenkörpers bedeutet.

Betrachtet man das Gleichgewicht gegenüber dem Übertritt eines Moleküls aus dem Bodenkörper in die Lösung[1]), setzt also

$$\delta N = -\delta N' ; \qquad \delta N_i = \nu_i \delta N ,$$

so folgt aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\delta(Z + Z') = 0 :$$
$$\Sigma'\nu_i(\zeta_i + kT \log c_i f_i) - \Sigma'\nu_i\zeta_i' = 0 ,$$

[1]) Würde man die Anzahlen der Ionen einzeln variieren, so erhielte man eine Aussage über die zwischen Bodenkörper und Lösung bestehende elektrische Potentialdifferenz, die uns hier nicht interessieren soll. Neue Bedingungen für die Gleichgewichtskonzentration folgen daraus nicht, weil sowohl Bodenkörper wie Lösung für sich ungeladen sein müssen.

oder

$$\Sigma' \nu_i \log c_i f_i = \log K , \tag{51}$$

oder

$$\prod_i (c_i f_i)^{\nu_i} = K , \tag{51'}$$

mit der „Löslichkeitskonstanten" K:

$$\log K = \frac{1}{kT} \Sigma' \nu_i (\zeta_i' - \zeta_i) , \tag{51''}$$

welche für die Löslichkeit des Bodenkörpers im reinen Lösungsmittel bestimmend ist.

Definiert man das „*Löslichkeitsprodukt* L" durch:

$$\log L = \Sigma' \nu_i \log c_i \tag{52}$$

oder

$$L = \prod_i' (c_i^{\nu_i}) ; \tag{52'}$$

und den „*Gesamtaktivitätskoeffizienten* f" des Elektrolyten durch:

$$\nu \log f = \Sigma' \nu_i \log f_i \quad (\nu = \Sigma \nu_i) \tag{53}$$

oder

$$f^{\nu} = \prod_i' (f_i^{\nu_i}) , \tag{53'}$$

so kann man (51) schreiben

$$\log L + \nu \log f = \log K \tag{54}$$

oder

$$L f^{\nu} = K . \tag{54'}$$

Fügt man nun einen Fremdelektrolyten hinzu, so werden dadurch, wenn er mit dem Bodenkörper gewisse Ionensorten gemeinsam hat, deren Konzentrationen, in jedem Falle aber, *auch bei nicht gemeinsamen Ionen*, die Aktivitätskoeffizienten der Ionen des Bodenkörpers und damit das Gleichgewicht geändert.

Bezeichnet man mit $\bar{c}_i$ die Konzentrationen der Ionensorten des Bodenkörpers in der Lösung nach Zusatz des Fremdelektrolyten und mit $\bar{f}_i$ ihre Aktivitätskoeffizienten, so leitet man auf dem gleichen Wege wie oben als Gleichgewichtsbedingung ab:

$$\Sigma' \nu_i \log \bar{c}_i \bar{f}_i = \log K . \tag{55}$$

Dies wird unter Einführung des Löslichkeitsproduktes $\bar{L}$ gemäß

$$\bar{L} = \Sigma' \nu_i \log \bar{c}_i , \tag{56}$$

und des Gesamtaktivitätskoeffizienten $\bar{f}$ des Bodenkörpersalzes in der Lösung gemäß

$$\nu \log \bar{f} = \Sigma' \nu_i \log f_i : \tag{57}$$

$$\bar{L} \bar{f}^{\nu} = K . \tag{58}$$

Beobachtet man also einmal die Löslichkeit in reinem Lösungsmittel (d. h. die c_i und damit L), und das andere Mal die Löslichkeit und die Menge des zugesetzten Fremdelektrolyten (d. h. die $\bar{c}_i$ und damit $\bar{L}$), so kann man daraus nach (54′) und (58) das Verhältnis

$$\frac{\bar{f}}{f}$$

der Aktivitätskoeffizienten des Bodenkörpersalzes im reinen Lösungsmittel und in der bei Zusatz des Fremdelektrolyten im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper vorhandenen Lösung berechnen zu:

$$\frac{\bar{f}}{f} = \sqrt[\nu]{\frac{L}{\bar{L}}}. \tag{59}$$

c) *Das elektrische Potential einer reversiblen Elektrode in einer Elektrolytlösung.* Es sei gefragt nach der Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Potentials ψ, welches eine Elektrode gegen eine Elektrolytlösung besitzt, die Ionen der Elektrode enthält, in bezug auf die die Elektrode reversibel sei. In diesem Falle muß die bisher angewandte Gleichgewichtsbedingung modifiziert werden, da die Überführung eines Ions der Ladung $z\varepsilon$ aus der Lösung in die Elektrode mit der Leistung einer elektrischen Arbeit $\psi z\varepsilon$ verbunden ist, und die Bedingung, daß die Variation von Z (bei konstantem Druck und konstanter Temperatur) für jede denkbare Änderung der Molekülzahlen im Gleichgewichtsfalle verschwinden muß, nur dann gilt, wenn keine andere als Druckarbeit geleistet wird. Bekanntlich lautet demgegenüber die Gleichgewichtsbedingung im vorliegenden Falle: Bei einer (unter konstantem p und konstantem T vorgenommenen) Variation der Ionenzahlen muß die Variation von Z plus der zu der Überführung notwendigen elektrischen Arbeit[1]) verschwinden.

Das thermodynamische Potential der Lösung lautet:

$$Z = \Sigma N_i \zeta_i + kT \Sigma N_i \log c_i h_i.$$

Das thermodynamische Potential der Elektrode kann geschrieben werden:

$$Z' = N_k' \mu_k' + \cdots,$$

wo der Index k das Ion bezeichnet, in bezug auf das die Elektrode reversibel ist, und μ'_k sein chemisches Potential in der Elektrode ist.

Die einzig mögliche Art der Änderung besteht in dem Übertritt eines Ions der Sorte k aus der Lösung in die Elektrode. Also ist zu variieren:

$$-\delta N_k = \delta N_k'$$

[1]) Es entspricht das dem Umstande, daß bei einer wirklichen (bei T = konst., p = konst. vorgenommenen) Änderung des Systems, bestehend in dem Durchgang einer Elektrizitätsmenge aus der Lösung in die Elektrode, die Zunahme von Z gleich der dabei geleisteten elektrischen Arbeit ist.

und es wird:

$$\delta(Z + Z') = -[\zeta_k - \mu_k' + kT \log c_k f_k]\delta N_k .$$

Anderseits ist die beim Übertritt des Ions geleistete elektrische Arbeit δA_e, wenn das Ion z-wertig ist (mit Vorzeichen)

$$\delta A_e = z\varepsilon\psi\delta N_k .$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\delta(Z + Z') + \delta A_e = 0 .$$

Daraus folgt:

$$\psi = \psi_0 + \frac{kT}{z\varepsilon} \log c_k f_k , \tag{60}$$

wobei gesetzt ist

$$\psi_0 = \frac{\zeta_k - \mu_k'}{z\varepsilon} . \tag{60'}$$

Der Ausdruck (60) für die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials der Elektrode unterscheidet sich also von dem zuerst von NERNST abgeleiteten für ideale Lösungen gültigen Ausdruck:

$$\overline{\psi} = \psi_0 + \frac{kT}{z\varepsilon} \log c_k \tag{60''}$$

dadurch, daß die Konzentration des Ions mit seinem Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren ist. Setzt man die Zahlenwerte für k, ε ein, mißt das Potential in Volt und rechnet mit Briggschen Logarithmen, so wird (60) bei 25° C:

$$\psi = \psi_0 + \frac{0{,}0591}{z} {}^{10}\log c_k f_k \quad \text{Volt.} \tag{61}$$

§ 4. Anwendungen auf Gleichgewichte, an denen nur das Lösungsmittel beteiligt ist.

In den bisherigen Anwendungen des allgemeinen Ausdrucks für das thermodynamische Potential haben wir solche Gleichgewichte betrachtet, an denen nur die Moleküle oder Ionen des Gelösten beteiligt sind, bei denen also die Aktivitätskoeffizienten des Gelösten eine Rolle spielen. In diesem Paragraphen wollen wir zwei Fälle behandeln, in denen am Gleichgewicht nur das Lösungsmittel beteiligt ist und es also auf den Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels ankommen wird. Wir wählen als Beispiele den osmotischen Druck und die Dampfdruckerniedrigung.

a) *Der osmotische Druck.* Es sei reines Lösungsmittel von der Lösung durch eine semipermeable Wand getrennt. Die Ausdrücke für das thermodynamische Potential der Lösung und des reinen Lösungsmittels lauten:

$$Z = N_0\zeta_0 + \Sigma' N_i\zeta_i + kT\{N_0 \log c_0 h_0 + \Sigma' N_i \log c_i h_i\} \quad \text{(Lösung)}$$
$$Z' = N_0'\zeta_0' \quad \text{(Lösungsmittel)}$$

Die Gleichgewichtsbedingung verlangt, daß für jede mögliche Variation der Molekülzahlen die Variation von $Z + Z'$ verschwindet:

$$\delta(Z + Z') = 0.$$

Die einzig mögliche Änderung der Molekülzahlen besteht im Übertritt von Lösungsmittel aus der einen Phase in die andere. Also ist zu variieren

$$\delta N_0 = -\delta N_0'$$

und es folgt[1]):

$$\zeta_0 - \zeta_0' = -kT \log c_0 f_0 ,$$

worin f_0 den Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels bedeutet.

Die rechte Seite hat einen endlichen Wert; gemäß der Definition der c_i ist nämlich

$$c_0 = 1 - \Sigma' c_i ,$$

so daß man schreiben kann:

$$\zeta_0 - \zeta_0' = -kT \log [(1 - \Sigma' c_i) f_0] .$$

ζ_0, ζ_0' sind nur von Druck und Temperatur, nicht von den Konzentrationen abhängig. Soll in beiden Phasen die Temperatur dieselbe sein, so muß sich also der Druck p der Lösung vom Druck p' im reinen Lösungsmittel unterscheiden, damit ζ_0 von ζ_0' verschieden ist. Sei $P = p - p'$ die Differenz der Drucke, so kann man entwickeln:

$$\zeta_0 = \zeta_0' + \left(\frac{\partial \zeta_0}{\partial p}\right)_T P + \cdots$$

und schreiben

$$P \left(\frac{\partial \zeta_0}{\partial p}\right)_T = -kT \log [(1 - \Sigma' c_i) f_0] .$$

Nun ist aber[2]) $\left(\frac{\partial \zeta_0}{\partial p}\right)_T = v_0$, wo v_0 das Volumen eines Moleküls des Lösungsmittels bedeutet.

Also wird

$$P v_0 = -kT \log [(1 - \Sigma' c_i) f_0] .$$

Ist die Konzentration $\Sigma' c_i$ des Gelösten klein gegen 1, so kann man entwickeln:

$$\log (1 - \Sigma' c_i) = -\Sigma' c_i$$

---

[1]) Weil $\Sigma N_i \frac{\partial \log c_i}{\partial N_0} = 0$ und $\log h_0 + \Sigma N_i \frac{\partial \log h_i}{\partial N_0} = \log f_0$.

[2]) Es ist nämlich für das reine Lösungsmittel (unter Fortlassung des Strichs) $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N_0}\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$; aber $Z = U - TS + pV$, also für eine beliebige Zustandsänderung $dZ = dU - TdS - SdT + p\,dV + V dp$. Nach dem ersten und zweiten Hauptsatz ist $dU - TdS = dU - \delta Q = \delta A$; ferner ist $\delta A = -p dV$, also $dZ = -SdT + V dp$; $\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = V$; $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N_0} = v_0$.

und erhält

$$P = kT\left(\frac{1}{v_0}\Sigma' c_i - \frac{1}{v_0}\log f_0\right). \tag{62}$$

Für ideale Lösungen ist $\log f_0 = 0$, d. h. der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels gleich 1 und es gilt

$$\overline{P} = kT\frac{1}{v_0}\Sigma' c_i. \tag{62'}$$

Der osmotische Druck der wirklichen Lösung unterscheidet sich also von dem des idealen um das Glied, welches den Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels enthält. Er ist kleiner als der ideale, wenn der Aktivitätskoeffizient größer als 1, und größer als der ideale, wenn der Aktivitätskoeffizient kleiner als 1 ist.

Früher wurde als Maß für die Abweichung des osmotischen Druckes der wirklichen von dem der idealen Lösung der osmotische Koeffizient eingeführt durch die Definition:

$$P = g\overline{P} \quad \text{oder} \quad \frac{\overline{P} - P}{\overline{P}} = 1 - g.$$

Hier folgt leicht aus (62) und (62')

$$\frac{\overline{P} - P}{\overline{P}} = \frac{\log f_0}{\Sigma' c_i}.$$

Also ist

$$1 - g = \frac{\log f_0}{\Sigma' c_i} \quad \text{oder} \quad g = 1 - \frac{\log f_0}{\Sigma' c_i}. \tag{63}$$

Der osmotische Koeffizient drückt sich also in einfacher Weise durch den Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels aus, und vom allgemeinen Standpunkte erscheint demnach die Einführung eines besonderen osmotischen Koeffizienten überflüssig, wenn auch letzterer für den praktischen Gebrauch oft bequemer ist.

Führt man die Konzentrationen in Mol/Liter ein und nennt diese γ_i, so wird[1]):

$$\overline{P} = RT\Sigma'\frac{\gamma_i}{1000}$$

$$P = \overline{P}g = RT\left[\Sigma'\frac{\gamma_i}{1000} - \frac{1}{\mathfrak{v}_0}\log f_0\right] \tag{64'}$$

($\mathfrak{v}_0$ Molekularvolumen des Lösungsmittels).

[1]) Es ist nämlich für kleine Konzentrationen: $c_i = \frac{N_i}{N_0}$; $\frac{c_i}{v_0} = \frac{N_i}{N_0 v_0} = \frac{N_i}{V} = n_i$ (n_i Molekülzahl der Molekülsorte i im ccm; V Volumen der Lösung). Ferner ist $n_i = \frac{\gamma_i}{1000}N$; $kN = R$ (N Loschmidtsche Zahl); $\mathfrak{v}_0 = v_0 N$.

b) *Die Dampfdruckerniedrigung.* Als zweites Beispiel sei ganz kurz die Dampfdruckerniedrigung behandelt, die eine Flüssigkeit erfährt, wenn irgendwelche Moleküle in ihr gelöst sind. Ist p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und Δp die Erniedrigung, so leitet man unter den üblichen Vernachlässigungen[1]) aus dem Ausdruck für das thermodynamische Potential in bekannter Weise für *ideale Lösungen* ab:

$$\frac{\Delta p}{p} = -\log c_0 , \tag{65}$$

wo c_0 die Konzentration des Lösungsmittels ist.

Unter denselben Vernachlässigungen ergibt sich auf genau demselben Wege für *wirkliche* Lösungen:

$$\frac{\Delta p}{p} = -\log c_0 f_0 , \tag{65'}$$

so daß also an Stelle der Konzentration des Lösungsmittels seine Aktivität zu setzen ist.

Für kleine Konzentrationen kann wieder

$$\log c_0 = \log (1 - \Sigma' c^i)$$

entwickelt werden und man bekommt so:

$$\frac{\Delta p}{p} = \Sigma' c_i - \log f_0 , \tag{66}$$

während für ideale Lösungen gelten würde

$$\frac{\Delta p}{p} = \Sigma' c_i . \tag{66'}$$

Ebenso wie beim osmotischen Druck kann man auch hier nach (63) statt f_0 den osmotischen Koeffizienten g einführen.

§ 5. Der Zusammenhang zwischen den Aktivitätskoeffizienten von Lösungsmittel und Gelöstem.

Es ist noch von Interesse und von praktischer Bedeutung den Zusammenhang festzustellen, welcher zwischen den Aktivitätskoeffizienten von Lösungsmittel und Gelöstem besteht.

Gemäß ihrer Definition (s. 46 und 48) ergeben sich die $\log f_i$ durch partielle Differentation des Zusatzes W, durch welchen sich das Potential der wirklichen Lösung von dem der idealen unterscheidet nach den Molekülzahlen:

$$\log f_i = \frac{\partial W}{\partial N_i} . \tag{67}$$

[1]) Diese sind: 1. Die Änderung des thermodynamischen Potentials des reinen Lösungsmittels mit dem Druck wird der Druckänderung proportional gesetzt. 2. Das Molekularvolumen der Flüssigkeit wird gegen das des Dampfes vernachlässigt. 3. Für den Dampf werden die idealen Gasgesetze als gültig angesehen.

Hieraus folgt sofort, daß für die Ableitungen der $\log f_i$ nach den Molekülzahlen gelten muß:

$$\frac{\partial \log f}{\partial N_j} = \frac{\partial \log f_j}{\partial N_i} . \tag{68}$$

Betrachtet man speziell den Aktivitätskoeffizienten f_0 des Lösungsmittels, so gilt für diesen:

$$\frac{\partial \log f_0}{\partial N_i} = \frac{\partial \log f_i}{\partial N_0} . \tag{69}$$

Wir fragen nun z. B. nach der Abhängigkeit von $\log f_0$ von der Gesamtkonzentration eines vollständig dissoziierten Elektrolyten, d. h. nach der Änderung, welche $\log f_0$ erfährt, wenn alle Teilchenzahlen des Gelösten in gleichem Verhältnis vermehrt werden. Ist in diesem Falle N die Anzahl der in der Lösung vorhandenen (vollständig dissoziierten) Moleküle und zerfällt ein Molekül in ν_i Ionen der Sorten i (insgesamt in $\nu = \Sigma \nu_i$ Ionen), so ist eine Vermehrung der Gesamtkonzentration durch δN charakterisiert und es gilt für sie $\delta N_i = \nu_i \delta N$.

Die Änderung $\Delta \log f_0$, welche $\log f_0$ bei einer solchen Änderung erfährt, kann einmal geschrieben werden

$$\Delta \log f_0 = \frac{\partial \log f_0}{\partial N} \delta N ,$$

wenn man nämlich $\log f_0$ als Funktion von N_0 und N ansieht. Andrerseits gilt allgemein für jede beliebige Änderung der Molekülzahlen des Gelösten für $\delta \log f_0$:

$$\delta \log f_0 = \Sigma' \frac{\partial \log f_0}{\partial N_i} \delta N_i .$$

Für unsere spezielle Änderung ist aber $\delta N_i = \nu_i \delta N$, und also gilt für diese

$$\Delta \log f_0 = \Sigma' \nu_i \frac{\partial \log f_0}{\partial N_i} \delta N ;$$

und somit ist:

$$\frac{\partial \log f_0}{\partial N} = \Sigma' \nu_i \frac{\partial \log f_0}{\partial N_i} .$$

Multiplizieren wir also (69) mit ν_i und summieren über i, so erhalten wir die gewünschte Abhängigkeit des $\log f_0$:

$$\Sigma' \nu_i \frac{\partial \log f_0}{\partial N_i} = \frac{\partial \log f_0}{\partial N} = \Sigma' \nu_i \frac{\partial \log f_i}{\partial N_0} . \tag{70}$$

Definieren wir jetzt noch den Aktivitätskoeffizienten f des Elektrolyten durch

$$\nu \log f = \Sigma' \nu_i \log f_i , \tag{71}$$

so wird also

$$\frac{\partial \log f_0}{\partial N} = \nu \frac{\partial \log f}{\partial N_0} . \tag{72}$$

Für den praktischen Gebrauch ist es bequemer statt der Molekülzahlen die Konzentrationen einzuführen. Für *genügend kleine Konzentrationen* kann gesetzt werden

$$C = \frac{N}{N_0}. \tag{73}$$

Es gilt dann also:

$$\frac{\partial}{\partial N} = \frac{1}{N_0}\frac{\partial}{\partial C}; \quad \frac{\partial}{\partial N_0} = -\frac{C}{N_0}\frac{\partial}{\partial C}$$

und mithin ist die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels mit der des Aktivitätskoeffizienten des Gelösten verknüpft durch die Gleichung:

$$\frac{\partial \log f_0}{\partial C} = -\nu C \frac{\partial \log f}{\partial C}. \tag{74}$$

Wenn man will, kann man hierin noch statt des Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels den osmotischen Koeffizienten einführen gemäß der Beziehung (63)[1]:

$$\log f_0 = (1 - g)\,\nu C$$

und erhält so

$$\frac{(1-g)}{C} + \frac{\partial (1-g)}{\partial C} = -\frac{\partial \log f}{\partial C}, \tag{75}$$

was übereinstimmt mit dem zuerst von BJERRUM (*8*) abgeleiteten Resultat.

Drittes Kapitel.

Theoretisches und Experimentelles über die Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte bei kleinen Konzentrationen.

Nach den Ausführungen des vorigen Kapitels sind die Aktivitätskoeffizienten ein Maß für die Abweichungen, welche das Verhalten der wirklichen Lösungen von dem der idealen infolge der Kräfte zeigt, welche die Moleküle und Ionen des Gelösten aufeinander und auf die Moleküle des Lösungsmittels ausüben.

Soll das Verhalten wirklicher Lösungen beschrieben werden können, so ist es also notwendig, jene Koeffizienten in ihrer Abhängigkeit von den Konzentrationen, sowie von Druck und Temperatur zu bestimmen.

Von vornherein besteht hier nun eine gewisse Schwierigkeit, die wir bei jenen allgemeinen Ausführungen übergehen konnten, weil sie für diese keine Rolle spielt, die aber, sobald man einen bestimmten Fall vornimmt, sich gleich am Anfang erhebt. Liegt nämlich irgend-

[1]) Es ist ja $\nu C = \Sigma' c_i$.

eine Lösung vor, so ist von vornherein gar nicht bekannt, welche Molekül- und Ionenarten in der Lösung vorhanden sind. Man kann deshalb nur so verfahren, daß man hierüber bestimmte Annahmen macht, die z. B. aus chemischen Gründen nahegelegt werden können, und zusieht, wie diese Annahmen sich bewähren. In diesem Sinne legen wir, was die starken Elektrolyte betrifft, die Annahme zugrunde, daß bei ihnen nur freie Ionen, keine Moleküle in der Lösung vorhanden sind; oder, wenn man lieber will, daß die Dissoziationskonstante bei diesen Elektrolyten so außerordentlich groß ist, daß sie praktisch unendlich gesetzt werden kann, also bei keiner erreichbaren Konzentration von Molekülbildung etwas zu merken ist. Die Gründe, die für diese Annahme sprechen, wurden ja bereits des näheren ausgeführt, und ihre Bewährung an dem osmotischen Verhalten aufgewiesen.

Stellt man sich nun also für die starken Elektrolyte auf diesen Standpunkt, so stehen zwei Wege offen, die Aktivitätskoeffizienten zu bestimmen: der theoretische und der experimentelle Weg. Zur experimentellen Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten kann nach den Entwicklungen des vorigen Kapitels prinzipiell die Untersuchung jedes Gleichgewichts benutzt werden, an dem die Elektrolytlösung beteiligt ist. In diesem Sinne sind in sehr schönen Untersuchungen ganz konsequent besonders G. N. Lewis (*17*, *18*) und Brönstedt (*9*, *11*) vorgegangen; wir werden nachher die Resultate dieser Untersuchungen mit dem Ergebnis der Theorie zu vergleichen haben und wollen hier nur vorwegnehmen, daß sie sich vollkommen mit der Theorie decken.

§ 1. Die theoretische Bestimmung der Aktivitätspotentiale und Aktivitätskoeffizienten vollständig dissoziierter Elektrolyte.

Es sei vorgelegt eine beliebige vollständig dissozierte Elektrolytlösung, charakterisiert durch die, in Anzahlen der Ionen jeder Sorte im ccm gemessenen, Konzentrationen $n_1 \ldots n_i \ldots n_s$ der Ionensorten $1 \ldots i \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$. Dann kann nach den Ausführungen des ersten Kapitels die freie Energie der Lösung bestimmt werden, indem man die Arbeit berechnet, welche notwendig ist, um das System aus dem Zustande äußerster Verdünnung, in welchem die Lösung als ideal angesehen werden kann, reversibel und isotherm überzuführen in den Zustand endlicher Konzentration, für den die freie Energie bestimmt werden soll.

Wir wollen hier noch einfacher verfahren, ohne den Umweg über den osmotischen Druck zu machen, welcher dort angezeigt war, wo es uns darauf ankam, direkt die Änderungen zu berechnen, welche wegen der gegenseitigen Kräfte der Ionen an der idealen osmotischen Zustandsgleichung anzubringen sind; und zwar wollen wir direkt nach dem Unterschied der thermodynamischen Potentiale von idealer und wirklicher Lösung der vorgegebenen Konzentration fragen.

Wäre die Lösung ideal, und bezeichnen c_0, $c_1 \ldots c_s$ die Molenbrüche des Wassers, bzw. der Ionensorten 1 ... s, dann wäre das thermodynamische Potential:

$$\bar{Z} = \sum_{i=0}^{s} N_i [\zeta_i + kT \log c_i] , \tag{76}$$

während nach den Ausführungen des vorigen Kapitels das Potential der wirklichen Lösung die Form hat

$$Z = \sum_{i=0}^{s} N_i [\zeta_i + kT \log c_i h_i] , \tag{76'}$$

mit den „Aktivitätspotentialen" h_i.

Nehmen wir nun an, daß alle Kräfte, welche zwischen den Ionen und den Ionen und dem Lösungsmittel vorhanden sind, mit dem Verschwinden der elektrischen Ladungen von den Ionen verschwinden würden — und das ist der Sinn der hier entwickelten Theorie, daß bei Ionen diese Kräfte die Hauptrolle spielen —, dann können wir die ideale Lösung dadurch charakterisieren, daß bei ihr im Gegensatz zu der wirklichen Lösung die Ionen keine Ladung besitzen. Und wir können dann weiter von der idealen zur wirklichen Lösung kommen, indem wir uns alle Ionen unendlich langsam auf ihre Ladungen $z_i \varepsilon$ aufgeladen denken. Denken wir uns diesen Prozeß bei konstanter Temperatur und bei konstantem Volumen ausgeführt, dann muß nach den Grundgesetzen der Thermodynamik die dazu notwendige Arbeit W gleich dem Unterschied von freier Energie F der wirklichen und $\bar{F}$ der idealen Lösung sein.

$$F - \bar{F} = W \quad \text{oder} \quad F = \bar{F} + W.$$

Was wir haben wollen, ist nun nicht der Unterschied der freien Energien, sondern der der thermodynamischen Potentiale, und um diesen zu bekommen, hätten wir den Ladungsprozeß isotherm und *isobar* zu führen. Wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten kann aber, wie bekannt und leicht zu zeigen, die Änderung der freien Energie mit der Änderung des thermodynamischen Potentials identifiziert werden, wenigstens solange es einem nicht um die Druckabhängigkeit von Gleichgewichten zu tun ist. Deshalb wollen wir auch hier so verfahren und die beiden Änderungen einander gleichsetzen und also schreiben

$$Z = \bar{Z} + W.$$

Im ersten Kapitel wurde nun bereits die Ladungsarbeit berechnet, welche bei der Ladung eines Ions im Innern der Elektrolytlösung geleistet werden muß. Ist

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{\Sigma n_i z_i^2} \tag{77}$$

die charakteristische reziproke Länge, dann war die Ladungsarbeit[1])

[1]) Siehe Gl. (12') und (28).

für ein Ion der Ladung εz_i unter der Voraussetzung, daß der „Ionendurchmesser" a_i klein gegen die Länge $\frac{1}{\varkappa}$ ist:

$$w_i = + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D b_i} - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3 D} \varkappa . \tag{78}$$

Dabei stellt das erste Glied den Arbeitsanteil dar, welcher gegen das vom Ion selbst erzeugte Potential, und das zweite den Anteil, welcher gegen das Potential der das Ion umgebenden Ionenatmosphäre geleistet wird. Die gesamte Ladungsarbeit ergibt sich durch Summation über alle Ionen zu $W = \Sigma N_i w_i$.

Dementsprechend wird unter der Voraussetzung $\varkappa a_i << 1$

$$Z = \bar{Z} + \Sigma N_i w_i \tag{79}$$

mit w_i nach (78), oder

$$Z = N_0 \zeta_0 + \Sigma' N_i \zeta_i + kT \{\log c_0 + \Sigma' N_i \log c_i\} + \Sigma' N_i w_i \tag{80}$$

Nun kann in zweiter Näherung der erste Anteil von w_i in (78):

$$\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D b_i}$$

als konzentrationsunabhängig angesehen werden, da er etwa linear in der Konzentration ist, während der zweite Anteil der Wurzel aus der Konzentration proportional ist. Also kann in diesem Sinne

$$\zeta_i + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D b_i} = \zeta_i^*$$

gesetzt werden, wobei ζ_i^* als von der Konzentration unabhängig angesehen, und also geschrieben werden kann

$$Z = N_0 \zeta_0 + \Sigma' N_i \zeta_i^* + kT \{\log c_0 + \Sigma' N_i \log c_i h_i\} \tag{81}$$

mit den Aktivitätspotentialen h_i der Ionen, deren Logarithmen die Werte haben:

$$\log h_i = \frac{w_i}{kT} = - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3 D k T} \varkappa , \tag{81'}$$

während der $\log h_0$ des Lösungsmittels den Wert o besitzt.

Hieraus berechnen sich nun sofort die Aktivitätskoeffizienten der Ionen nach (48) zu:

$$\log f_i = \log h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} .$$

Dies wird[1]):

$$\log f_i = - \frac{\varepsilon^2 z^2{}_i}{2 D k T} \varkappa . \tag{82}$$

[1]) Es ist $\frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} = - \frac{\varepsilon^2 z_j^2}{3 D k T} \frac{\partial \varkappa}{\partial N_i}$. Macht man für das Volumen V der Lösung den linearen Ansatz: $V = v_0 N_0 + \Sigma' N_i v_i$, wo also v_0, v_i die Bei-

Der Aktivitätskoeffizient eines Ions in einer genügend verdünnten Elektrolytlösung ist hiernach also stets kleiner als 1, proportional dem Quadrate der Wertigkeit z_i des Ions und bei gegebenem Lösungsmittel (charakterisiert durch seine Dielektrizitätskonstante) und gegebener Temperatur im übrigen nur abhängig von der reziproken charakteristischen Länge $\varkappa$, und zwar dieser direkt proportional. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist (bei wässerigen Lösungen) verhältnismäßig geringfügig. Es rührt dies daher, daß in dem Ausdruck für $\log f_i$ nur das Produkt DT auftritt (auch $\varkappa$ enthält nur diese Kombination der beiden Größen) und D nahe mit $\frac{1}{T}$ proportional geht.

Für den Aktivitätskoeffizient f_0 des Lösungsmittels ergibt sich, da dessen Aktivitätspotential den Wert 0 hat:

$$\log f_0 = \sum_i N_i \frac{\partial \log h_i}{\partial N_0} .$$

Dies wird[1])

$$\log f_0 = v_0 \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6 DkT} \sum n_i z_i^2 , \qquad (83)$$

wo v_0 das Volumen eines Moleküls des Lösungsmittels bedeutet.

Der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels ist also in einer genügend verdünnten Elektrolytlösung stets größer als 1 und proportional der 3. Potenz der reziproken charakteristischen Länge $\varkappa$ (da $\sum n_i z_i^2 \sim \varkappa^2$).

Es ist ein leichtes, an diesen Ausdrücken den allgemeinen Zusammenhang, welcher nach den Ausführungen des fünften Paragraphen des vorigen Kapitels zwischen Aktivitätskoeffizient von Gelöstem und Lösungsmittel besteht, zu verifizieren, und den osmotischen Koeffizienten des Lösungsmittels durch dessen Aktivitätskoeffizienten auszudrücken.

Die hier aufgestellten, theoretisch gefolgerten Gesetze sind *Grenzgesetze* in dem schon mehrfach betonten Sinne, daß sie um so besser gelten sollen je kleiner die Konzentration ist. Wie bei der Behandlung der osmotischen Zustandsgleichung dargestellt wurde, kann man die nächste Näherung durch Berücksichtigung der endlichen Ionengröße erhalten[2])

---

träge sind, welche ein Molekül des Lösungsmittels, bzw. ein Ion der Sorte i zum Gesamtvolumen liefern; dann wird $\frac{\partial \varkappa}{\partial N_i} = \frac{\varkappa}{2}\left[\frac{z_i^2}{\sum N_k z_k^2} - \frac{v_i}{V}\right]$ und $\sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{d N_i} = -\frac{\varkappa}{2}\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3 DkT}$ unter Vernachlässigung eines Gliedes $\frac{\varkappa}{2}\frac{\varepsilon^2}{3DkT}\frac{v_i \sum N_k z_k^2}{V}$, welche für kleine Konzentrationen erlaubt ist, da dann das Volumen der Ionen klein gegen das Gesamtvolumen V ist.

[1]) Es ist

$$\frac{\partial \log h_i}{\partial N_0} = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3 DkT}\frac{\partial \varkappa}{\partial N_0}; \quad \frac{\partial \varkappa}{\partial N_0} = -\frac{v_0}{V}\frac{\varkappa}{2} \quad \sum_i N_i \frac{\partial \log h_i}{\partial N_0} = v_0 \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6 DkT} \sum n z_i^2 .$$

[2]) Diese liefert für den Aktivitätskoeffizienten (siehe unten) einen Aus-

unter Einführung der Ionendurchmesser a_i, welche ein Maß sein sollen für die Abstände, bis auf welche sich die Ionen einander nähern können. Wir wollen hier annehmen, daß näherungsweise alle Ionendurchmesser a_i durch einen mittleren Durchmesser a ersetzt werden können. Dann erhält man für den Aktivitätskoeffizient der i-ten Ionensorte:

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}, \tag{84}$$

der sich also von dem Ausdruck (82) um den Faktor $\frac{1}{1+\varkappa a}$ unterscheidet.

Macht man die vereinfachende Annahme über die Ersetzbarkeit aller a_i durch eine mittleres a nicht, dann enthält $\log f_i$ alle a_i einzeln; es ist aber auch dann noch daran zu denken, daß diese einzelnen a_i selber wieder Mittelwerte der Annäherungsabstände darstellen, bis auf welche sich die übrigen Ionen dem Ion der Sorte i nähern können, und daher auch einzeln davon abhängen werden, welche Ionen vorhanden und in welcher Konzentration sie anwesend sind. Wir bemerken dies hier, weil dadurch die Abweichungen verständlich werden und zu erwarten sind, welche sich von der nachher zu besprechenden Lewisschen (*18*) „Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen“ [1]) zeigen [2]).

Die Ausdrücke (82) als Grenzgesetz und (84) als Näherung für die Abweichungen vom Grenzgesetz (letzteres mit der eben erläuterten Einschränkung) gelten ganz allgemein für jede beliebige verdünnte Elektrolytlösung, mag sie einheitlich oder ein Gemisch sein. Drücken wir $\varkappa$ durch die Konzentrationen γ_i der Ionen in Mol/Liter aus, so war

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi N \varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000} \Sigma \gamma_i z_i^2} \tag{85}$$

oder unter Einführung der „ionalen Konzentration“ Γ der Lösung (siehe § 2 des ersten Kapitels) gemäß

$$\Gamma = \Sigma \gamma_i z_i^2, \tag{86}$$

druck, welcher proportional mit $\frac{\varkappa}{1+\varkappa a}$ geht; dies gibt entwickelt $\varkappa - \varkappa^2 a$; das nächste Glied in der Entwicklung für $\log f_i$ (welches also von der Berücksichtigung der endlichen Ionengröße herrührt) wird also proportional der Konzentration; andrerseits liefert aber auch das Glied, welches von der Änderung der D.K. mit der Konzentration herrührt, für $\log f_i$ ein in der Konzentration lineares Glied. Es ist also klar, daß bei alleiniger Einführung der Ionengröße diese zugleich für die abstoßenden Kräfte steht, welche infolge der gegenüber dem Lösungsmittel geringeren Polarisierbarkeit der Ionen auftreten. (Siehe die Bemerkungen im letzten Paragraph des ersten Kapitels.)

[1]) „Hypothesis of the Independent Activity Coefficients of the Ions“.

[2]) Außerdem spielen hier noch die Polarisierbarkeiten der Ionen eine Rolle; s. die vorletzte Anmerkung.

welche also die Summe aller mit dem Quadrat der entsprechenden Wertigkeit multiplizierten molaren Ionenkonzentrationen (gemessen in Mol/Liter) darstellt:

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi N\varepsilon^2}{DkT} \cdot \frac{1}{1000}}\sqrt{\Gamma}. \tag{87}$$

Unter Einsetzung der Zahlenwerte wird für *Wasser bei 25° C* ($D = 78{,}77$ nach DRUDE)

$$\varkappa = 0{,}232 \cdot 10^8 \sqrt{\Gamma} \tag{88}$$

und

$$\frac{\varepsilon^2}{2DkT} = 3{,}52 \cdot 10^{-8}. \tag{88'}$$

Also wird das Grenzgesetz (82) für $\log f_i$

$$\log f_i = -0{,}816\, z_i^2 \sqrt{\Gamma} \tag{89}$$

und der mit Rücksicht auf die Ionenabmessung verbesserte Ausdruck (84)

$$\log f_i = -0{,}816\, z_i^2 \sqrt{\Gamma}\, \frac{1}{1 + 0{,}232 \cdot 10^8\, a\sqrt{\Gamma}}, \tag{89'}$$

wobei wie stets natürliche Logarithmen gemeint sind. Führt man statt dessen Briggsche Logarithmen ein, so wird entsprechend (89)

$$^{10}\log f_i = -0{,}354\, z_i^2 \sqrt{\Gamma} \tag{90}$$

bzw. entsprechend (89')

$$^{10}\log f_i = -0{,}354\, z_i^2 \sqrt{\Gamma}\, \frac{1}{1 + 0{,}232 \cdot 10^8\, a\sqrt{\Gamma}}. \tag{90'}$$

§ 2. Rationelle und praktische Aktivitätskoeffizienten.

Bevor wir nun auf die experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und deren Vergleich mit dem Resultat der Theorie eingehen, müssen wir noch kurz den Zusammenhang zwischen den hier definierten Aktivitätskoeffizienten und den praktisch gewöhnlich benutzten diskutieren.

In allen Gesetzen für thermodynamische Gleichgewichte treten ursprünglich die Molenbrüche c_i auf, und die von uns eingeführten Aktivitätskoeffizienten können als die Faktoren definiert werden, mit denen die in den für ideale Lösungen gültigen Gesetzen auftretenden Konzentrationen c_i zu multiplizieren sind, damit die Gesetze für die wirklichen Lösungen Gültigkeit haben. Wir wollen deshalb diese hier eingeführten Aktivitätskoeffizienten *„rationelle Aktivitätskoeffizienten"* nennen.

Die praktisch meist verwandten Aktivitätskoeffizienten sind nun von diesen rationellen verschieden. Mißt man nämlich die Konzentrationen nicht, wie das thermodynamisch rationell ist, in Molenbrüchen c_i, sondern wie es in der Praxis üblich ist, z. B. in Mol/Liter Lösung (γ_i), so dürfen schon bei idealen Lösungen diese Konzentrationen nicht

einfach an Stelle der c_i in die Gesetze eingesetzt werden; es sind vielmehr, wenn man die γ_i an Stelle der c_i einsetzt, Korrektionen an den Gesetzen anzubringen, welche der Umrechnung der γ_i in die c_i entsprechen.

Definiert man also z. B. mit BRÖNSTEDT (*9*) als *„stöchiometrische Aktivitätskoeffizienten"* die Faktoren, mit welchen die γ_i zu multiplizieren sind, damit die für die c_i gültigen, aber mit den γ_i geschriebenen Gesetze für wirkliche Lösungen Gültigkeit haben, so enthalten diese nicht nur die Abweichungen von den idealen Gesetzen, sondern zugleich die Umrechnung der γ_i- in die c_i-Konzentrationen.

Dasselbe gilt natürlich, wenn man die Konzentrationen in Mol/1000 g Lösungsmittel mißt (γ_i'), wie es z. B. G. N. LEWIS tut. Die auf diese Konzentrationen γ_i' bezogenen Aktivitätskoeffizienten werden sich dann auch wieder von der stöchiometrischen unterscheiden.

Für genügend verdünnte Lösungen braucht man jedoch auf diese Unterschiede nicht zu achten; für diese können nämlich die in den drei verschiedenen Konzentrationsskalen gemessenen Konzentrationen einander proportional gesetzt werden:

$$c_i = \frac{\gamma_i}{1000}\,\mathfrak{v}_0 = \frac{\gamma'_i}{1000}\,M_0 \qquad (91)$$

($\mathfrak{v}_0$ Molekularvolumen, M_0 Molekulargewicht des Lösungsmittels). Für Wasser ist außerdem $\mathfrak{v}_0 = M_0$ (weil dessen Dichte $\varrho_0 = 1$ ist), so daß für kleine Konzentrationen γ_i und γ_i' identisch sind. Man erhält also für kleine Konzentrationen, die auf die γ_i oder γ_i' bezogenen Aktivitätskoeffizienten durch Multiplikation der rationellen mit konstanten Faktoren. In den Gleichgewichtsbedingungen stehen nun aber entweder nur die Verhältnisse der c_i (wie z. B. beim Massenwirkungsgesetz), oder aber es kommt eine Konstante vor, in die man den Proportionalitätsfaktor einbeziehen kann (wie z. B. beim Potential einer Elektrode). Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich also experimentell nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmen; deshalb können für kleine Konzentrationen die praktischen mit den rationellen Aktivitätskoeffizienten identifiziert werden.

Im Folgenden beschränken wir die Betrachtungen auf genügend kleine Konzentrationen und brauchen also deshalb zwischen den verschiedenen Arten von Aktivitätskoeffizienten nicht zu unterscheiden. Die Zusammenhänge zwischen diesen für höhere Konzentrationen sind übrigens von BJERRUM (8) eingehend untersucht worden.

§ 3. Die experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten für die Aktivitätskoeffizienten bei kleinen Konzentrationen in wässerigen Lösungen.

Seit dem Jahre 1907 hat G. N. LEWIS (*17*) es unternommen, die Schwierigkeiten, welche das besondere Verhalten der starken Elektrolyte bot, durch einen systematischen Ausbau der thermodynamischen

Grundlagen zu überwinden. Dieser Ausbau geschah formal ganz in dem Sinne wie das im vorigen Kapitel ausgeführt wurde durch Einführung der Aktivitätskoeffizienten. Im Gegensatz aber zu dem hier eingeschlagenen Wege, die für die Aktivitätskoeffizienten geltenden Gesetzmäßigkeiten auf Grund molekularer Vorstellungen theoretisch abzuleiten, hat Lewis in konsequenter Vermeidung jeder Spekulation über die Ursachen und die molekulare Bedeutung der Aktivitätskoeffizienten auf Grund der Experimente mit Erfolg nach diesen Gesetzmäßigkeiten gesucht und dazu alle Erscheinungen benutzt, die gemäß der allgemeinen thermodynamischen Zusammenhänge zu ihrer Bestimmung herangezogen werden können.

So konnten Lewis und Randall (*18*) im Jahre 1921 auf Grund der Gesamterfahrung den folgenden Satz aufstellen, den sie die „Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffzienten der Ionen" nannten:

„In verdünnten Elektrolytlösungen hängt der Aktivitätskoeffizient eines Ions nur von der gesamten Ionenstärke der Lösung ab."

Dabei verstehen sie unter Ionenstärke („ionic strength") den Ausdruck:

$$\frac{1}{2}\Sigma\gamma_i' z_i^2 \qquad (92)$$

(γ_i' Konzentration in Mol pro 1000 g Wasser), also die Hälfte der hier eingeführten „ionalen Konzentration" Γ der Lösung[1]):

$$\Gamma = \Sigma\gamma_i z_i^2 . \qquad (92')$$

Die Autoren bemerken dabei, daß dieses Gesetz nur für genügend kleine Konzentrationen mit genügender Genauigkeit gilt, fassen es also als Grenzgesetz in dem von uns mehrfach betonten Sinne auf. Sie stellen ferner fest, daß die Abhängigkeit von der Ionenstärke dargestellt werden kann, indem man $\log f_i$ einer gebrochenen Potenz der Ionenstärke proportional setzt, deren Exponent für ein-einwertige Elektrolyte annähernd zu $\frac{1}{2}$ (0500—0,565) bestimmt wird[2]).

Andrerseits hat 1922 Brönstedt (*9*) gezeigt, daß in dem Gebiet genügend kleiner Konzentrationen, in welchem das individuelle Verhalten der Ionen zurücktritt und das Verhalten der Elektrolyte nur durch ihren Valenztyp bestimmt wird, im Falle ein-einwertiger Elektrolyte für den osmotischen und den Aktivitätskoeffzienten des Salzes gilt:

$$1 - g = \alpha\sqrt{\gamma} \qquad (93)$$

$$\log f = -3\,\alpha\sqrt{\gamma} \qquad (93')$$

mit der nur etwas temperaturabhängigen Konstanten α, die für 0° C empirisch zu $\alpha = 0{,}32$ bestimmt wurde.

---

[1]) Bis auf den für kleine Konzentrationen belanglosen Unterschied zwischen γ_i und γ_i'.

[2]) Für höherwertige Elektrolyte geben sie kleinere Werte für den Exponenten an, bis zu 0,364 herab.

Weiter zeigte BRÖNSTEDT (*9*), daß man die Abweichungen von dem Wurzelgesetz, welche mit wachsender Konzentration sich bemerkbar machen, in erster Näherung darstellen kann durch ein in der Konzentration lineares Glied:

$$1 - g = \alpha\sqrt{\gamma} - \beta\gamma \qquad (93'')$$

$$\log f = -3\,\dot{\alpha}\sqrt{\gamma} + 2\,\beta\gamma \qquad (93''')$$

mit einer positiven Konstanten β, welche von der Natur des Salzes abhängt, also individuell ist.

Alle diese empirisch gefundenen Gesetze sind in Übereinstimmung mit dem theoretischen Resultat (82) und (84).

Denn hiernach ist:

1. $\log f_i$ in der Grenze für kleine Konzentrationen nur abhängig von der Ionenstärke $\frac{\Gamma}{2}$ der Lösung.

2. $\log f_i$ in der Grenze für kleine Konzentration proportional der $\frac{1}{2}$-Potenz der Ionenstärke, d. h. für einheitliche und somit auch einseinwertige Elektrolyte der Konzentration.

3. Der theoretische Wert für den Faktor α im Grenzgesetz (93) (nach BRÖNSTEDT geschrieben) $\alpha = 0{,}373$ für 0° gegenüber dem von BRÖNSTEDT experimentell gefundenen Wert $\alpha = 0{,}32$.

4. Die nächste Näherung für $\log f_i$ durch ein lineares Glied mit demselben Vorzeichen wie bei BRÖNSTEDT darstellbar[1]), dessen Koeffizient vom Satz abhängt und in unserer Auffassung ein Maß für die Größe der Ionen darstellt[2]).

5. Der Lewissche Satz noch in größeren Konzentrationen als das Grenzgesetz selber gültig, insofern als für die Abweichungen von dem Lewisschen Satz erst die Unterschiede der Ionendurchmesser maßgebend werden.

6. Bei höheren Konzentrationen zu erwarten, daß sich Abweichungen vom Lewisschen Satze zeigen, entsprechend den verschiedenen a_i-Werten, die überdies noch von der Gesamtzusammensetzung der Lösung abhängig sind (vgl. die Bemerkungen auf S. 245).

Schließlich hat BRÖNSTEDT (*19*), offenbar durch das Ergebnis der Theorie darauf geführt, auf Grund seiner experimentellen Ergebnisse schließen können, daß für kleine Konzentrationen der $\log f_i$ von Ionen verschiedener Wertigkeiten in Lösungen gleicher Zusammensetzung dem Quadrate der Wertigkeiten proportional ist, wie es die Theorie nach (84) fordert. Er konnte das, indem er die Löslichkeitsbeeinflussung

[1]) Denn es gibt $\frac{\sqrt{\gamma}}{1 + A\sqrt{\gamma}}$ entwickelt $\sqrt{\gamma} - A\gamma$.

[2]) Vgl. jedoch die Bemerkungen auf Seite 245 (Anm. 1) und in § 5 des ersten Kapitels.

äußerst schwer löslicher binärer Salze mit einwertigen, zweiwertigen und dreiwertigen Ionen durch Zusatz ein und derselben Menge desselben Fremdelektrolyten, welcher kein Ion mit diesen Salzen gemeinsam hatte, miteinander verglich. Daraus konnte er gemäß den Entwicklungen in § 3 des zweiten Kapitels (Formel 59) für jedes der drei Salze das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten in der Lösung mit Fremdelektrolyt und in der reinen gesättigten Lösung bestimmen. Wegen der außerordentlich geringen Löslichkeit der drei Salze kann man aber die Beschaffenheit der mit Fremdelektrolyt versetzten Lösung in allen drei Fällen näherungsweise als dieselbe ansehen und weiter die Aktivitätskoeffizienten der Salze in der reinen Lösung näherungsweise gleich 1 setzen. Unter diesen Vernachlässigungen ist es möglich, die Aktivitätskoeffizienten der drei Salze für gleiche Lösungen und damit auch das Verhältnis ihrer Logarithmen zu bestimmen. So fand Brönstedt z. B., daß dieses Verhältnis für ein drei-dreiwertiges und ein ein-einwertiges Salz sich zu 9,2 ergab, während nach der Theorie, welche Proportionalität von $\log f_i$ (und damit von $\log f$) mit dem Quadrate der Wertigkeit verlangt, der Wert dieses Verhältnisses 9 sein sollte.

§ 4. Bestätigung des Grenzgesetzes an Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung von Brönstedt und K. La Mer (*10*).

Es würde im Rahmen dieses Aufsatzes zu weit führen, im einzelnen die Bewährung der entwickelten Theorie an den experimentellen Daten aufzuweisen. Wir wollen deshalb nur *einen* Fall herausgreifen, an dem in besonders deutlicher Weise ersichtlich wird, daß das unter Berücksichtigung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen erschlossene Grenzgesetz den Tatsachen gerecht wird, und der gleichzeitig zeigt, daß die einfachen hier geltenden Gesetzmäßigkeiten auf Grund der Vorstellung von der teilweisen Dissoziation der starken Elektrolyte nicht zu verstehen wären. Wir legen dabei auf das Verhalten bei sehr kleinen Konzentrationen, von dem man behaupten könnte, daß es praktisch nicht sehr interessiert, deshalb ein besonderes Gewicht, weil sich in ihm, wo das individuelle Verhalten der Ionen verschwindet, die Wirkung der elektrischen Kräfte am reinsten zeigen muß, und daher das Verhalten bei sehr kleinen Konzentrationen den Prüfstein für die Richtigkeit der Grundlagen bildet.

So hat von dem Gesichtspunkt aus, daß das Studium gerade der kleinsten Konzentrationen für die Auffindung von Gesetzmäßigkeiten und für die Grundlegung einer kommenden Theorie notwendig sei, schon seit längerer Zeit Brönstedt die für dieses Studium genaueste Methode angewandt: Die Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung sehr schwer löslicher Salze. Bei den nachher zu besprechenden Versuchen handelt es sich um Löslichkeiten von der Größenordnung $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter.

Wie auf allen anderen Erscheinungsgebieten haben sich bei den starken Elektrolyten auch bei der Löslichkeitsbeeinflussung die bei Anwendung der klassischen Dissoziationstheorie sich ergebenden Schwierigkeiten um so mehr gehäuft, als neues experimentelles Material herangeschafft wurde. Dennoch ist, abgesehen von einigen Zusätzen und Ergänzungen, die schon 1889 von NERNST auf Grund der Vorstellung von der teilweisen Dissoziation geschaffene Theorie dieses Gebietes in ihren Grundlagen bis vor kurzem, ja vielfach bis heute, unverändert beibehalten worden. Es ist hier nicht der Ort auf die allgemein bekannte Nernstsche Theorie und die bei ihrer Anwendung sich ergebenden Schwierigkeiten, die besonders durch ausgedehnte Untersuchungen amerikanischer Forscher (NOYES, BRAY, HARKINS und Mitarbeiter) in Evidenz traten, im einzelnen einzugehen[1]). Nur an eine dieser Schwierigkeiten wollen wir anknüpfen, weil wir dabei Gelegenheit nehmen können die von uns hier bisher nur in Formeln gefaßten Zusammenhänge zu veranschaulichen.

Fügt man zu einer gesättigten Elektrolytlösung einen Fremdelektrolyten mit gemeinsamem Ion zu, so sollte bekanntlich nach der Nernstschen Theorie die Löslichkeit stets abnehmen. Denn durch diesen Zusatz wird der Dissoziationsgrad des ersten Elektrolyten zurückgedrängt, der undissoziierte Anteil desselben also vermehrt, so daß er ausfällt, und dies bedeutet eine Verminderung der Löslichkeit. Die Gleichgewichtsbedingung zwischen Bodenkörper und Lösung verlangt nämlich die Konstanz des undissoziierten Anteils. Will man diese letztere Bedingung anschaulich fassen, so kann man sie als dadurch bestimmt ansehen, daß bei Gleichgewicht in der Zeiteinheit ebensoviel Moleküle aus der Lösung in den Bodenkörper, wie aus dem Bodenkörper in die Lösung übertreten müssen. Wird aber die Zahl der Moleküle in der Lösung durch Zusatz des Fremdelektrolyten mit gemeinsamem Ion vermehrt, so nimmt die erstere Zahl zu, während die letztere unverändert bleibt. Es werden also so lange Moleküle aus der Lösung in den Bodenkörper gehen, bis diese Zahlen wieder einander gleich geworden sind, d. h. bis die Konzentration der Moleküle in der Lösung wieder die ursprüngliche ist.

Nun sind seit langem Fälle bekannt, in denen bei Zusatz von Fremdelektrolyt mit gemeinsamem Ion die Löslichkeit nicht ab- sondern zunimmt; man hat sich über diese Schwierigkeit hinweggeholfen, indem man in solchen Fällen Komplexbildung annahm, welche die Konzentration des undissoziierten Anteils herabsetzen und damit eine Vermehrung der Löslichkeit bedingen sollte.

Nach der hier entwickelten Theorie fällt aber diese Schwierigkeit

[1]) Es sei diesbezüglich auf die Arbeit von O. SCHÄRER (5) verwiesen. Dort sind auch die Arbeiten der oben erwähnten Forscher zitiert.

fort, denn der undissoziierte Anteil ist nach ihr überhaupt nicht vorhanden. Die Löslichkeit ist nach dieser Theorie, um bei der oben benutzten Veranschaulichungsweise zu bleiben, dadurch bestimmt, daß die Wahrscheinlichkeit für den gleichzeitigen Übertritt der Ionen des Bodenkörpersalzes aus der Lösung in den Bodenkörper gleich der des umgekehrten Vorganges ist. Wird nun die Zahl der Ionen der einen Sorte vermehrt, so wirkt dies im Sinne einer Vermehrung der ersteren Wahrscheinlichkeit; und wenn diese Vermehrung die einzige Änderung wäre, welche an den Übertrittswahrscheinlichkeiten durch den Zusatz bewirkt würde, so müßte also auch hiernach die Löslichkeit stets abnehmen. Aber nach der Vorstellung, daß die Ionen in der Lösung aufeinander Kräfte ausüben, kann dies nicht die einzige Änderung sein. Die Richtung, in welchem diese Kräfte für kleine Konzentrationen die Übertrittswahrscheinlichkeiten beeinflussen werden, ist, wie man leicht erkennt, diese: Die Kräfte müssen den Übertritt aus der Lösung in den Bodenkörper erschweren, den Übertritt aus dem Bodenkörper in die Lösung erleichtern. Denn nach dem, was über die Arbeit gesagt wurde, welche man zur Überführung eines Ions aus einer verdünnten in eine konzentriertere Lösung zu leisten hat, ist diese Arbeit negativ, d. h. man gewinnt Arbeit; und das bedeutet, daß es schwerer ist, ein Ion aus einer konzentrierteren als aus einer verdünnteren Lösung in den Bodenkörper zu überführen, und daß es leichter ist, ein Ion aus dem Bodenkörper in eine konzentriertere als in eine verdünntere Lösung überzuführen[1]). Die Wirkung der Ionenkräfte auf die Übertrittswahrscheinlichkeiten ist also der Wirkung der Konzentrationsvermehrung entgegengesetzt. Es ist daher von vornherein ebenso gut denkbar, daß Löslichkeitsvermehrung wie daß Löslichkeitsverminderung eintritt, je nachdem ob die erstere oder die letztere Wirkung überwiegt. Jedenfalls aber sollte eine Löslichkeitsvermehrung um so eher eintreten, je höher (bei gleichen Konzentrationen) die Wertigkeiten der Ionen des zugefügten Fremdelektrolyten sind, denn desto stärker sind die Kräfte.

Verfolgt man die Verhältnisse quantitativ, so sieht man, daß das letztere nicht nur tatsächlich der Fall ist, sondern auch quantitativ gut darstellbar ist durch die für vollständig dissoziierte Elektrolyte abgeleitete Bedingung für das Löslichkeitsgleichgewicht unter Benutzung des theoretisch abgeleiteten Ausdrucks für die Aktivitätskoeffizienten, welche als Maß für die Wirkung der elektrischen Kräfte angesehen werden können. Damit sind dann in vielen Fällen jene oft nur ad hoc gemachten Annahmen über Komplexbildung unnötig[2]).

[1]) Das ist nur ein anderer Ausdruck dafür, daß der Aktivitätskoeffizient eines Ions mit zunehmender Konzentration abnimmt.

[2]) Womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß es keine Fälle gäbe, in denen wirklich Komplexbildung eintritt; aber diese Fälle sind entschieden seltener als man bisher annahm.

In den Versuchen von Brönstedt und K. La Mer, deren Ergebnisse wir jetzt besprechen wollen, handelt es sich um Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze, welche mit dem Bodenkörper kein Ion gemeinsam haben, in der also nach der klassischen Dissoziationstheorie Löslichkeitsbeeinflussung nur dadurch auftreten kann, daß zwischen den Ionen des Bodenkörpers und des Fremdelektrolyten Reaktionen eintreten, durch welche das Dissoziationsgleichgewicht des Bodenkörpersalzes verschoben wird. Man sollte also hiernach erwarten, daß das Verhalten verschiedener Salze bei Zusatz verschiedener Fremdelektrolyte durchaus individuell sein sollte, da es von den Dissoziationskonstanten der Reaktionsprodukte abhängig sein müßte. Wie wir sehen werden, ist aber das Verhalten in der Grenze für kleine Konzentrationen durch die Wertigkeiten der Ionen bestimmt und quantitativ so, wie es die hier entwickelte Theorie fordert.

In den allgemeinen Ausführungen des § 3 des zweiten Kapitels wurde gezeigt, wie man aus Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung das Verhältnis $\frac{\bar{f}}{f}$ des Aktivitätskoeffizienten $\bar{f}$ des Bodenkörpersalzes in der mit Fremdelektrolyt versetzten gesättigten Lösung zu dem der gesättigten reinen Lösung (f) bestimmen kann. Sind die Löslichkeitsprodukte des Salzes in beiden Fällen gegeben durch:

$$L = \prod_i c_i^{\nu_i} \qquad \bar{L} = \prod_i \bar{c}_i^{\nu_i} \tag{94}$$

und sind die Aktivitätskoeffizienten gegeben durch

$$f^{\nu} = \prod_i f_i^{\nu_i} \qquad \bar{f}^{\nu} = \prod_i \bar{f}_i^{\nu_i}, \quad (\nu = \Sigma \nu_i) \tag{95}$$

(die Produkte zu bilden über alle Ionensorten, welche das Bodenkörpersalz enthält), dann gilt (siehe 59)

$$\left(\frac{\bar{f}}{f}\right)^{\nu} = \frac{L}{\bar{L}} \,. \tag{96}$$

Dabei kann man für kleine Konzentrationen die c_i durch die γ_i ersetzen.

Bei den hier zu diskutierenden Versuchen handelt es sich um drei verschiedenartige Bodenkörpersalze von den Typen ein-einwertig[1]), ein-zweiwertig[2]), ein-dreiwertig[3]). Man überzeugt sich leicht, daß in dem vorliegenden Falle nicht gemeinsamer Ionen für alle diese Typen (96) einfach übergeht in:

$$\frac{\bar{f}}{f} = \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} \quad \text{oder} \quad -\log \frac{\bar{f}}{f} = \log \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} \,, \tag{97}$$

[1]) Ein-einwertig: $[Co(NH_3)_4(NO_2)(CNS)][Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]$.
[2]) Ein-zweiwertig: $[Co(NH_3)_4C_2O_4]_2[S_2O_6]$.
[3]) Ein-dreiwertig: $[Co(NH_3)_6][Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]_3$.

wenn mit γ, bzw. $\bar{\gamma}$ die molaren Konzentrationen, d. h. die „Löslichkeiten" in reinem Wasser und in der mit Fremdelektrolyt versetzten Lösung bezeichnet werden. Das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten ist also einfach gleich dem umgekehrten Verhältnis der Löslichkeiten.

Nun berechnet man nach dem Grenzgesetz (90) unter Einsetzung der Wertigkeiten für die Temperaturen, bei denen die Versuche vorgenommen wurden[1]):

$$\left.\begin{aligned} {}^{10}\log f &= -\,0{,}352\sqrt{\Gamma} && \text{für ein 1-1 wertiges Salz } 20^\circ\text{ C}\\ {}^{10}\log f &= -\,2\cdot 0{,}352\sqrt{\Gamma} && \text{„ „ 1-2 „ „ } 20^\circ\text{ C}\\ {}^{10}\log f &= -\,3\cdot 0{,}350\sqrt{\Gamma} && \text{„ „ 1-3 „ „ } 15^\circ\text{ C}\end{aligned}\right\} \quad (98)$$

wobei

$$\Gamma = \Sigma \gamma_i z_i^2$$

die gesamte „ionale Konzentration" der Lösung bedeutet, und also im Falle der Anwesenheit von Fremdelektrolyten die Summe auch über dessen Ionen zu erstrecken ist. Ist also Γ die ionale Konzentration der reinen, $\bar{\Gamma}$ die der mit Fremdelektrolyt versetzten Lösung, so wird nach (97) und (98) in der Grenze für kleine Konzentrationen theoretisch:

$$\left.\begin{aligned} {}^{10}\log\frac{\bar{\gamma}}{\gamma} = -\,{}^{10}\log\frac{\bar{f}}{f} &= 0{,}352\left(\sqrt{\bar{\Gamma}}-\sqrt{\Gamma}\right) && \text{für das 1-1 wertige Salz}\\ {}^{10}\log\frac{\bar{\gamma}}{\gamma} = -\,{}^{10}\log\frac{\bar{f}}{f} &= 2\cdot 0{,}352\left(\sqrt{\bar{\Gamma}}-\sqrt{\Gamma}\right) && \text{„ „ 1-2 „ „}\\ {}^{10}\log\frac{\bar{\gamma}}{\gamma} = -\,{}^{10}\log\frac{\bar{f}}{f} &= 3\cdot 0{,}350\left(\sqrt{\bar{\Gamma}}-\sqrt{\Gamma}\right) && \text{„ „ 1-3 „ „}\end{aligned}\right\} \quad (99)$$

Trägt man also ${}^{10}\log\frac{\bar{\gamma}}{\gamma}$ für die drei Salze, so wie es gemessen ist, (d. h. aber $-\,{}^{10}\log\frac{\bar{f}}{f}$) als Funktion der ebenfalls gemessenen Größen $\sqrt{\bar{\Gamma}}$ auf, so sollen nach der Theorie die gemessenen Punkte auf je einer geraden Linie liegen, unabhängig davon, durch den Zusatz welches Elektrolyten auch die totale ionale Konzentration $\bar{\Gamma}$ zustande gekommen ist, und diese Geraden sollen für die drei Salze die Neigungen haben: 0,352 bzw. 2 . 0,352 bzw. 3 . 0,350. In der Tat liegen die Punkte sehr gut auf drei Geraden von den entsprechenden Neigungen. In der nachfolgenden Abbildung 5 ist eine etwas andere Darstellungsweise gewählt,

[1]) Für 20° ist der Zahlenfaktor in (90): 0,352, für 15°: 0,350. Ferner ist für 1-1 wertige Salze: $\log f = \log f_1 = \log f_2 = -\,0{,}352\sqrt{\Gamma}$; für 1-2 wertige: $\log f = \frac{1}{3}(2\log f_1 + \log f_2) = -\frac{1}{3}\cdot 0{,}352\,(2+4)\sqrt{\Gamma} = -\,2\cdot 0{,}352\sqrt{\Gamma}$; für 1-3-wertige: $\log f \frac{1}{4}(3\log f_1 + \log f_2) = -\frac{1}{4}\cdot 0{,}350\,(3+9)\sqrt{\Gamma} = -\,3\cdot 0{,}350\sqrt{\Gamma}$.

in welcher nicht $- {}^{10}\log \frac{\bar{f}}{f}$, sondern $- {}^{10}\log \bar{f}$ selber aufgetragen ist. Verlängert man nämlich die eben erwähnten, experimentell bestimmten Geraden rückwärts bis $\sqrt{\Gamma} = 0$ (was mit großer Genauigkeit geschehen kann, da $\sqrt{\Gamma}$ sehr klein ist), dann schneiden sie die Ordinatenachse in einem Punkte, dessen Ordinate ${}^{10}\log f$ ist, da für $\sqrt{\Gamma} = 0$ auch ${}^{10}\log \bar{f} = 0$ sein muß. (Der Wert hierfür ist theoretisch z. B. für das ein-einwertige

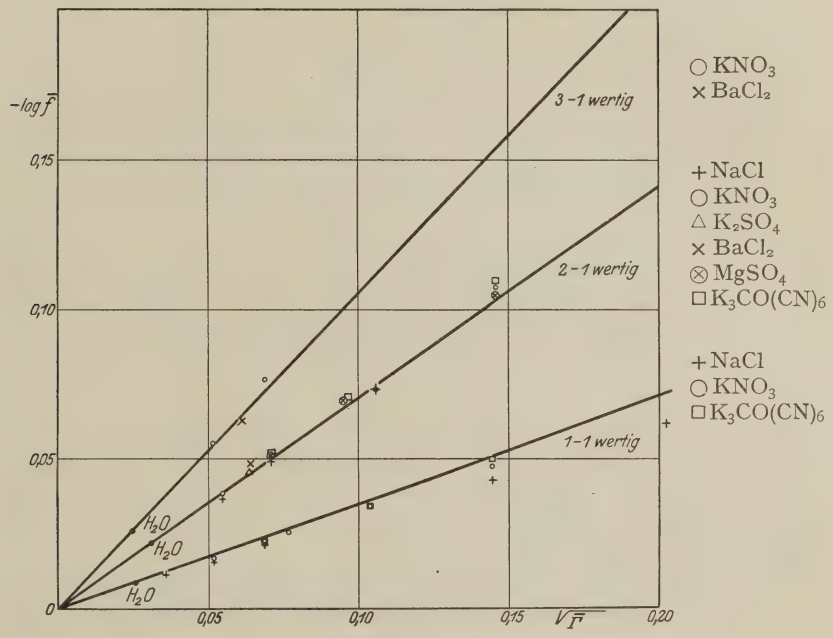


Abb. 5.

Salz zu $- 0{,}352 \sqrt{\Gamma}$ gegeben, wo Γ der Löslichkeit in reinem Wasser entspricht.) Dann kann man also, da jetzt $\log f$ bekannt ist, $- \log \bar{f}$ selber berechnen und darstellen durch:

$$- {}^{10}\log \bar{f} = {}^{10}\log \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} - {}^{10}\log f,$$

wobei $\frac{\bar{\gamma}}{\gamma}$ experimentell gegeben ist und ${}^{10}\log f$ durch die angegebene Extrapolation bestimmt wurde. Die so für $- {}^{10}\log \bar{f}$ gewonnenen Werte sind in der Abbildung 5 eingetragen als Funktion von $\sqrt{\Gamma}$. Sie sollen theoretisch auf den ausgezogenen Geraden durch den Nullpunkt mit den theoretisch berechneten Neigungen 0,352 für das ein-einwertige, $2 \cdot 0{,}352$ für das zwei-einwertige und $3 \cdot 0{,}350$, für das drei-einwertige Salz liegen.

Dabei entsprechen die verschiedenen auf einer Geraden liegenden Punkte Zusätzen von Fremdelektrolyten ganz verschiedener Typen, wie das neben der Figur angeschrieben ist: Ein einfaches Verhalten, das vom Standpunkte der Theorie der teilweisen Dissoziation gar nicht zu verstehen wäre, und das anderseits ein Beweis ist für die Richtigkeit der Grundannahme von der Wirkung der elektrischen Kräfte zwischen den freien Ionen, und für die Richtigkeit der Berechnung dieser Wirkungen, wie sie hier durchgeführt wurde.

II. Abschnitt.

Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit starker Elektrolyte.

Soll die Theorie, welche sich auf den Standpunkt stellt, daß bei den Elektrolyten die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen eine wesentliche Rolle spielen, vollständig sein, so muß gezeigt werden, daß nicht nur die thermodynamischen Erscheinungen, sondern auch der irreversible Vorgang der Stromleitung von diesem Standpunkte aus quantitativ erfaßt werden kann. Natürlich wird man dabei wieder sich zunächst den Fällen zuwenden, in denen die Wirkung der elektrischen Kräfte am reinsten zum Ausdruck kommen wird, und das sind wieder die starken Elektrolyte. Denn diese sind nach unserer Ansicht vollständig dissoziiert, so daß wir bei diesen den Einfluß der elektrischen Kräfte in der reinsten Form haben.

Ähnlich wie die Theorie im Falle der thermodynamischen Erscheinungen nichts über die Lage der Gleichgewichte selber aussagt, so soll sie auch im Falle der elektrischen Leitfähigkeit keine quantitative Erklärung für den Absolutwert der Leitfähigkeit liefern, sondern nur die Änderungen untersuchen, welche die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen an diesem Absolutwert bedingen, in ihrer Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel.

Die Verhältnisse liegen nun im Falle der elektrischen Leitfähigkeit komplizierter als bei den thermodynamischen Erscheinungen; eben deshalb, weil es sich bei der elektrischen Stromleitung um einen wesentlich irreversiblen Vorgang handelt, zudessen Behandlung es weitergehender molekulartheoretischer Methoden bedarf als bei den reversiblen Erscheinungen.

Dieser dadurch bedingten Komplikation der Verhältnisse entspricht es, wenn sich die Ausarbeitung der Theorie bei der Leitfähigkeit bisher auf die Feststellung des Grenzgesetzes für kleine Konzentrationen beschränkt hat.

§ 1. Diskussion der Stromleitungsgleichung. Änderung des Dissoziationsgrades oder Änderung der Beweglichkeiten mit der Konzentration?

Die elektrische Stromleitung in Elektrolyten kommt nach unseren atomistischen Vorstellungen bekanntlich dadurch zustande, daß ein Ion unter der Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes vermöge seiner Ladung eine Kraft erfährt. Diese Kraft erteilt dem Ion eine Geschwindigkeit, welche der Kraft proportional ist. Die durch die Kraft erzeugte Geschwindigkeit ist im übrigen abhängig von den bei der Bewegung des Ions auftretenden bremsenden Kräften, die man gewohnt ist als eine Art von Reibungskräften anzusehen, ähnlich derjenigen, wie sie auch bei makroskopischen Körpern bei der Bewegung durch eine Flüssigkeit auftritt. Ohne die Berechtigung dieser Ansicht an dieser Stelle zu diskutieren, übernehmen wir hier den Ansatz, daß die Geschwindigkeit, welche das Ion in einer Elektrolytlösung unter der Einwirkung einer äußeren elektrischen Feldstärke annimmt, der dieser Feldstärke entsprechenden elektrischen Kraft proportional sei, weil dieser Ansatz für die Gültigkeit des bei Elektrolyten weitgehend bewährten Ohmschen Gesetzen notwendig ist. Ist $z\varepsilon$ die Ladung des Ions und X die äußere Feldstärke, so setzen wir an

$$z\varepsilon X = rv\,, \tag{100}$$

wo also r *die* äußere elektrische Kraft angibt, welche dem Ion die Geschwindigkeit 1 cm/sec erteilt, und rv ein Maß ist für die bremsenden Kräfte, welche das Ion erfährt, wenn es sich unter der Einwirkung der äußeren Feldstärke X mit der Geschwindigkeit v bewegt. Bezeichnet man den Absolutwert der Geschwindigkeit, die das Ion unter Einwirkung der äußeren Feldstärke 1 annimmt, als „Beweglichkeit" u, so gilt für diese:

$$u = \frac{|v|}{X} = \frac{|z|\,\varepsilon}{r}\,. \tag{101}$$

Auf Grund dieses Ansatzes leitet man in bekannter Weise die „Stromleitungsgleichung" ab, d. h. den Zusammenhang zwischen elektrischer Feldstärke und Stromdichte. Sind die Ionensorten $1 \ldots i \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$ in den Anzahlen $n_1 \ldots n_i \ldots n_s$ im ccm vorhanden, und kommen ihnen die Größen $r_1 \ldots r_i \ldots r^s$ zu, welche die bremsenden Kräfte auf die Ionen messen, dann ergibt sich für die Stromdichte j (Stromstärke pro cm² Querschnitt):

$$j = \varepsilon \Sigma n_i z_i v_i = \varepsilon^2 \Sigma \frac{n_i z_i^2}{r_i} X\,, \tag{102}$$

oder unter Einführung der Beweglichkeiten nach (101)

$$j = \varepsilon \Sigma n_i |z_i|\, u_i X\,. \tag{102'}$$

Die spezifische Leitfähigkeit σ ist definiert als die Stromdichte für die Feldstärke 1. Es gilt also für diese:

$$\sigma = \frac{j}{X} = \varepsilon^2 \Sigma \frac{n_i z_i^2}{r_i} \quad \text{oder} \quad \sigma = \varepsilon \Sigma n_i |z_i| u_i . \tag{103}$$

Hat man z. B. eine einheitliche Elektrolytlösung eines Elektrolyten, dessen Molekül zerfallen kann in $\nu_1 \ldots \nu_i \ldots \nu_s$ Ionen der Sorten $1 \ldots i \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$, und ist n die Anzahl der insgesamt im ccm vorhandenen Moleküle (dissoziiert und undissoziiert), dann ist, wenn α den Bruchteil an zerfallenen Molekülen (den Dissoziationsgrad) bedeutet:

$$n_i = \alpha \nu_i n,$$

und es wird

$$\sigma = \alpha n \varepsilon^2 \Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{r_i} \quad \text{oder} \quad \sigma = \alpha n \varepsilon \Sigma \nu_i |z_i| u_i . \tag{104}$$

Definiert man als „molekulare Leitfähigkeit" λ den Beitrag zur spezifischen Leitfähigkeit, welcher im Mittel auf ein Molekül entfällt[1]) (mag es zerfallen oder unzerfallen sein), so wird diese:

$$\lambda = \frac{\sigma}{n} = \alpha \varepsilon^2 \Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{r_i} \quad \text{oder} \quad \lambda = \alpha \varepsilon \Sigma \nu_i |z_i| u_i . \tag{105}$$

Hieraus sieht man, daß ganz allgemein die molekulare Leitfähigkeit sich mit den Konzentrationen aus zwei Gründen ändern kann. Einmal wenn die relative Anzahl der zerfallenen Moleküle, der Dissoziationsgrad α, sich mit der Konzentration ändert, dann aber auch, wenn die Beweglichkeiten u_i der Ionen (d. h. die bremsenden Kräfte r_i) mit der Konzentration variieren. Es ist unmittelbar einleuchtend, und aus (105) quantitativ ersichtlich, daß eine Verminderung der Beweglichkeiten im selben Sinne wie eine Verminderung des Dissoziationsgrades wirkt. Die klassische Dissoziationstheorie nimmt die letztere Ursache als die bestimmende an, wie das in dem Satze von der unabhängigen Wanderung der Ionen am deutlichsten zum Ausdruck kommt. Die andere Möglichkeit, die Änderung von λ mit der Konzentration ganz oder auch nur teilweise auf eine Änderung der Beweglichkeiten zurückzuführen, ist merkwürdigerweise sehr lange wenig beachtet oder doch nur insofern berücksichtigt worden, als man eine Änderung des Koeffizienten der inneren Reibung der Flüssigkeit durch die Konzentrationsänderung als Korrektur in Betracht zog.

Von dem hier eingenommenen Standpunkte aus werden *allgemein beide* Ursachen eine Veränderung der molekularen Leitfähigkeit mit der

[1]) Wir beziehen an dieser Stelle auf ein „Molekül", nicht auf ein Mol, und sprechen deshalb von der „molekularen" Leitfähigkeit λ. Es ist dann die molare Leitfähigkeit Λ auf ein Mol bezogen $\Lambda = \lambda N$ (N Loschmidtsche Zahl).

Konzentration bedingen müssen[1]). Denn sobald man *neben* der teilweisen Dissoziation die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen in Betracht zieht, werden diese nicht nur bei den thermodynamischen Vorgängen, sondern auch bei der Stromleitung eine Rolle spielen müssen. Was die *starken Elektrolyte* anbetrifft, so müssen wir, da wir für diese die Annahme der vollständigen Dissoziation vertreten, für die Verminderung von λ mit wachsender Konzentration *allein* eine Verminderung der Beweglichkeiten verantwortlich machen und diese im wesentlichen zurückführen auf die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen.

§ 2. Gesichtspunkte zur Berechnung der Veränderlichkeit der Beweglichkeiten mit der Konzentration.

Wir gehen aus von der Betrachtung einer unendlich verdünnten Lösung eines starken Elektrolyten, in welcher die Kräfte zwischen den Ionen keine Rolle spielen und nehmen an, daß die bremsende Kraft K_i°, welche ein Ion der Sorte i bei einer Bewegung mit der Geschwindigkeit v_i erfährt, dieser Geschwindigkeit v_i proportional sei und also als Reibungskraft aufgefaßt werden könne und nennen seine Reibungskonstante in der unendlich verdünnten Lösung ϱ_i:

$$K_i^\circ = -\varrho_i v_i . \tag{106}$$

Ferner definieren wir als Beweglichkeiten u_i° in der unendlich verdünnten Lösung die Größen

$$u_i^\circ = \frac{|z_i|\,\varepsilon}{\varrho_i} , \tag{107}$$

welche die Geschwindigkeiten angeben, mit der sich die Ionen unter Einwirkung der Feldstärke 1 bewegen. ϱ_i und u_i° sind dann also (bei gegebener Temperatur und gegebenem Lösungsmittel) Konstanten, welche dem betreffenden Ion eigentümlich sind, da in unendlich verdünnter Lösung die Wirkung der Ionen aufeinander verschwindet. Die spezifische Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung wird dann:

$$\sigma_\circ = \varepsilon^2 \Sigma \frac{u_i^\circ z_i^2}{\varrho_i} \quad \text{oder} \quad \sigma_\circ = \varepsilon \Sigma n_i^\circ |z_i| u_i^\circ ; \tag{108}$$

In einer Lösung endlicher Konzentration wird nun jedes Ion beim Anlegen einer äußeren Feldstärke sich nicht mehr mit derselben Geschwindigkeit bewegen wie in der unendlich verdünnten Lösung, da jetzt an ihm noch andere Kräfte angreifen, welche davon herrühren, daß sich in der Umgebung jedes Ions andere Ionen befinden. D. h. es wird seine Beweglichkeit u_i bei endlicher Konzentration sich von derjenigen bei unendlicher Verdünnung u_i° unterscheiden.

[1]) Die vorliegenden Möglichkeiten für die Erklärung der Abnahme von λ mit wachsender Konzentration sind auf Grund des experimentellen Materials für die Leitfähigkeiten und Überführungszahlen z. B. von Mac. Innes (*14*) diskutiert worden.

Die Art und die Wirkung der bei endlicher Konzentration auftretenden Zusatzkräfte läßt sich nun zunächst in folgender Weise qualitativ übersehen. Nach unserer Vorstellung ist die Verteilung der Ionen in einer Elektrolytlösung eine solche, daß im zeitlichen Mittel sich in der Nähe eines positiven Ions mehr negative als positive Ionen befinden (und umgekehrt). Jedes Ion ist also mit einer „Ionenatmosphäre" umgeben, für deren Dichteverteilung nach den Entwicklungen im ersten Kapitel des ersten Abschnittes im Falle des ruhenden Ions die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ maßgebend ist, und die natürlich im Falle ruhender Ionen zentrisch symmetrisch um das Ion verteilt ist. Bewegt man nun aber ein Ion mit der Geschwindigkeit v durch die Flüssigkeit, dann wird diese Ionenatmosphäre nicht mehr symmetrisch um das Ion verteilt sein können; denn die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte werden zwar dauernd bestrebt sein, die symmetrische Verteilung um das bewegte Ion herzustellen, da aber diese Herstellung eine gewisse Zeit erfordert, wie man sagt, die Ionenatmosphäre eine endliche „Relaxationszeit" besitzt, so werden sie damit nicht fertig werden, weil das Ion immer weiter läuft. So wird sich zwar eine in bezug auf das bewegte Ion stationäre Ionenatmosphäre ausbilden, welche also mit dem Ion mitläuft, aber diese Ionenatmosphäre wird in der Bewegungsrichtung des Ions unsymmetrisch sein, und zwar wie man leicht einsieht, in dem Sinne, daß vor dem Ion mehr Ionen mit gleichem Vorzeichen, hinter dem Ion mehr Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen sich befinden als im Falle der statischen Ionenatmosphäre bei ruhendem Ion. Denn die elektrischen Kräfte werden nie fertig, die statische Ionenatmosphäre vor dem Ion aufzubauen, und hinter dem Ion wird es eine gewisse Zeit dauern, bis die Ionenatmosphäre wieder abgebaut ist. Ist z. B. das bewegte Ion positiv geladen, dann müssen die Kräfte vor dem Ion negative Ionen heran- und positive Ionen fortschaffen, hinter dem Ion hingegen müssen positive Ionen heran- und negative fortgeschafft werden. Es ist also gegenüber der symmetrischen Verteilung dauernd vor dem bewegten positiven Ion ein Überschuß an positiver, hinter dem Ion ein Überschuß an negativer Ladung vorhanden, und es ist klar, daß das Ion dadurch eine Kraft erfährt, welche seine Bewegung zu verlangsamen sucht; natürlich ist das Auftreten dieses Effektes ganz unabhängig davon, ob das betrachtete Ion positiv oder negativ geladen ist.

Man kann von dieser bremsenden Kraft von vornherein sagen, daß sie um so stärker sein muß, mit je größerer Geschwindigkeit das Ion bewegt wird, denn um so mehr wird die Ionenatmosphäre um das Ion von der statischen abweichen. Ferner wird sie um so größer sein, je größer die Reibungskonstanten ϱ_i der Ionen sind, denn um so weniger vermag die Einstellung der Ionenatmosphäre dem bewegten Ion zu folgen. Weiter wird sie auch abhängen von der absoluten Temperatur, und zwar

in dem Sinne, daß eine Erhöhung der Temperatur eine schnellere Einstellung der Ionenatmosphäre ermöglicht, also eine Verminderung der bremsenden Kraft bedingt. Schließlich wird sie auch abhängen von der Struktur der Ionenatmosphäre, welche durch die Bewegung abgeändert wird; und man wird also vermuten, daß auch die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa}$ für die bremsende Kraft eine Rolle spielt; so wird also jene Kraft auch mit Konzentration variieren.

Der soeben besprochene Effekt ist aber nicht der einzige, welcher in einer Lösung endlicher Konzentration eine zusätzliche bremsende Kraft hervorruft. Es ist nämlich hierbei so getan worden, als ob nur das eine betrachtete Ion von außen eine Kraft erführe und dadurch eine Geschwindigkeit erhielte. In Wirklichkeit aber erfahren bei Anlegen eines äußeren Feldes alle Ionen eine Kraft, unter deren Einwirkung sie sich bewegen werden, und zwar die positiven Ionen in der einen, und die negativen Ionen in der entgegengesetzten Richtung. Nun sind aber z. B. in der Nähe eines positiven Ions im Mittel mehr negative als positive Ionen vorhanden; läuft also z. B. das positive Ion nach rechts, dann bewegt sich die Mehrzahl der umgebenden Ionen nach links, und diese Ionen werden dabei das Wasser bis zu einem gewissen Grade mitnehmen. Es ist also so, als ob das Ion nicht in einer ruhenden Flüssigkeit bewegt wird, sondern sich in einem Gegenstrom befindet; d. h. zu der Reibungskraft, welche es in einer ruhenden Flüssigkeit erfahren würde, tritt eine zusätzliche Kraft, welche ebenfalls die Bewegung zu hemmen sucht. Dieser Effekt ist nichts anderes als der bekannte elektrophoretische Effekt und kann auch nach derselben Methode wie dieser behandelt werden.

Zur Berechnung dieser beiden, hier qualitativ verständlich gemachten, Effekte in ihrer Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke, den Reibungskonstanten ϱ_i der Ionen, der absoluten Temperatur und den Konzentrationen n_i wird es also einmal darauf ankommen, die Ladungsverteilung um ein bewegtes Ion festzustellen, welche infolge der endlichen Relaxationszeit der Ionenatmosphäre von der statischen Verteilung abweicht, und daraus die von der Asymmetrie dieser Ladungsverteilung herrührende bremsende elektrische Kraft abzuleiten. Für den zweiten Effekt kommt es darauf an, festzustellen, welche Änderungen der Flüssigkeitsströmung um das Ion dadurch bedingt werden, daß durch die um das Ion herrschende Ladungsverteilung unter Einwirkung der äußeren Feldstärke auf die Volumelemente der Flüssigkeit Kräfte übertragen werden; und aus der Änderung der Flüssigkeitsströmung die Änderung der durch die Flüssigkeit auf das bewegte Ion übertragenen Kräfte abzuleiten. Dabei wird man für die Ladungsverteilung näherungsweise die statische annehmen können, weil die Ladungsverteilung um das bewegte Ion von dieser nur wenig abweicht, und die Berücksichtigung dieser Abweichung hier erst einen Effekt zweiter Ordnung ergibt. Anderseits

kann man umgekehrt bei der Berechnung des ersten Effektes näherungsweise die Flüssigkeitsströmung vernachlässigen. Es muß aber bemerkt werden, daß diese Zerlegung der Gesamtwirkung der umgebenden Ionen in die beiden Einzeleffekte nur möglich ist, wenn man sich auf genügend kleine Konzentrationen beschränkt.

§ 3. Ionenkräfte.

Wir können hier natürlich nicht die Rechnungen reproduzieren, welche auf Grund der verallgemeinerten Differentialgleichung der Brownschen Bewegung und der Poissonschen Differentialgleichung zur Bestimmung der Ladungsverteilung um ein bewegtes Ion führen, und möchten nur ganz kurz andeuten, in welcher Weise die Berechnung erfolgen kann. Die verallgemeinerte Differentialgleichung für die Brownsche Bewegung liefert zunächst jür jede Ionensorte i den Zusammenhang zwischen der zeitlichen Veränderung der Ionendichte, ihrer räumlichen Verteilung und der raumzeitlichen auf sie wirkenden Kräfteverteilung in einem relativ zur Flüssigkeit ruhenden Bezugssystem. Man hat also für die Verteilung jeder Ionensorte eine solche Gleichung, und in jeder dieser Gleichungen tritt die Reibungskonstante ϱ_i der betreffenden Ionsorte und die Temperatur T als wesentliche Größe auf. Will man die mittlere Ionenverteilung um ein mit der Geschwindigkeit v_i bewegtes Ion bestimmen, so weiß man, daß diese in bezug auf das bewegte Ion stationär sein muß, und wird also jene Gleichungen auf ein mit dem Ion mitbewegtes Bezugssystem transformieren. Dann kann man die wirkenden Kräfte durch die Potentialverteilung ausdrücken und erhält so für jede Ionensorte eine Gleichung, welche die (jetzt stationäre) Ionenverteilung mit der Potentialverteilung verknüpft, und nun natürlich neben ϱ_i und T infolge der ausgeführten Transformation die Geschwindigkeit v_i des Ions enthält. Da die Potentialverteilung ebenfalls unbekannt ist, so hat man zur Bestimmung der Ionenverteilung noch eine Gleichung zu wenig, die nun aber, gerade wie im statischen Falle, durch die Poissonsche Gleichung geliefert wird, welche ihrerseits die Dichteverteilung aller Ionensorten mit der Potentialverteilung verknüpft.

Unter Anwendung von Näherungsverfahren, welche wesentlich benutzen, daß die Konzentration genügend klein ist, gelingt es aus diesem System von Gleichungen die Ladungsverteilung um das bewegte Ion zu bestimmen, wobei also das Resultat und die aus ihm zu ziehenden Folgerungen nur für genügend kleine Konzentrationen genügend genau gilt.

Das Resultat, welches sich für diese Ladungsverteilung ergibt, kann in folgender Weise veranschaulicht werden: Bewegt sich ein Ion von der Ladung e_i mit der Geschwindigkeit v_i, so lagert sich über die symmetrische statische Ladungsverteilung, welche an der Stelle des Ions keine Feldstärke erzeugt, und die für genügend kleine Konzentrationen

ersetzt werden kann durch eine gleichmäßige Verteilung einer Ladung $-e_i$ auf einer Kugel vom Radius $\frac{1}{\varkappa}$ um das Ion[1]), eine zusätzliche Ladungsverteilung, für die zunächst neben der Länge $\frac{1}{\varkappa}$ eine andere charakteristische Länge $\frac{1}{\omega_i}$ bestimmend ist, definiert durch:

$$\omega_i = \frac{\varrho v_i}{kT}. \tag{109}$$

Dabei ist ϱ in dem Falle, daß alle Ionen dieselbe Reibungskonstante besitzen, einfach dieser gleich, im allgemeinen Falle aber ein in bestimmter Weise gebildeter Mittelwert der Reibungskonstanten, nämlich:

$$\varrho = \frac{\Sigma n_i z_i^2 \varrho_i}{\Sigma n_i z_i^2}, \tag{110}$$

wo n_i die Anzahl der Ionen der Sorte i im ccm und z_i ihre Wertigkeiten bedeuten[2]).

Die zusätzliche Ionenverteilung, welche bei dem mit der Geschwindigkeit v_i bewegten Ion auftritt, erzeugt dann an der Stelle des Ions eine Feldstärke, als ob in der Bewegungsrichtung im Abstande $\frac{1}{\varkappa}$ vor dem Ion die Ladung $\frac{1}{12}\frac{\omega_i}{\varkappa} e_i$ und hinter dem Ion ebenfalls im Abstande $\frac{1}{\varkappa}$ die Ladung $-\frac{1}{12}\frac{\omega_i}{\varkappa} e_i$ vorhanden wäre[3]). Dem entspricht eine Feldstärke an der Stelle des Ions in Richtung der Bewegung von der Größe

$$\mathfrak{E}_i^E = -\frac{1}{6}\frac{\omega_i e_i}{D}\varkappa$$

und eine Kraft K_i^E auf das Ion

$$K_i^E = -\frac{1}{6}\frac{\omega_i e_i^2}{D}\varkappa. \tag{111}$$

Diese Kraft ist also stets bremsend (entsprechend dem negativen Vorzeichen), unabhängig vom Vorzeichen der Ladung des Ions. Sie ist ferner proportional der Geschwindigkeit v_i des Ions, da die reziproke charakteristische Länge ω_i nach (109) v_i proportional ist; sie wirkt also wie eine gewöhnliche Reibungskraft. Sie ist weiter um so kleiner,

---

[1]) Vergleiche die Anmerkung 1 auf S. 218.

[2]) Im Falle eines binären Elektrolyten der molekularen Konzentration n wird z. B. $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$.

[3]) Oder z. B. als ob vor dem Ion die Ladung $\frac{e_i}{2}$ und hinter dem Ion die Ladung $-\frac{e_i}{2}$ im Abstande $\sqrt{\frac{6}{\omega_i \varkappa}}$ vorhanden wäre.

je kleiner die ϱ_i sind, da ω_i dem Mittelwert (110) der ϱ_i proportional ist; dies entspricht der Erwartung, denn leicht bewegliche Ionen werden weniger Zeit brauchen um die Ionenatmosphäre zu bilden, die Abweichung von der statischen Ladungsverteilung also bei solchen geringer ausfallen. Sie wächst ferner proportional mit $\varkappa$, d. h. der ionalen Konzentration der Lösung, und ist dem Quadrate der Ionenladung, also dem Quadrate der Wertigkeit des Ions proportional. Die Dielektrizitätskonstante D im Nenner mißt schließlich die im dielektrischen Medium auftretende Verminderung der Kräfte zwischen den elektrischen Ladungen.

Es ist noch bemerkenswert, daß diese infolge der endlichen Relaxationszeit der Ionenatmosphäre auftretende Kraft die Dimensionen des Ions *nicht* enthält; dieses gilt indessen nur für die erste Näherung, d. h. unter der Voraussetzung, daß $\frac{1}{\varkappa}$ groß gegen die Ionendurchmesser ist.

Um eine Vorstellung von der Größe dieser Kraft zu bekommen, vergleichen wir sie mit der Kraft $\varrho_i v_i$, welche ein Ion in der reinen Flüssigkeit erfahren würde. Nehmen wir alle Beweglichkeiten ϱ_i als gleich an, dann wird $\varrho = \varrho_i$ und:

$$\frac{K^E}{-\varrho_i v_i} = \frac{e_i^2 \varkappa}{6 D k T}.$$

Nimmt man eine wässerige Lösung eines ein-einwertigen Elektrolyten von 18° C an und setzt Zahlenwerte ein, so wird:

$$\frac{K_i^E}{-\varrho_i v_i} = 0{,}382 \sqrt{\gamma}.$$

Die Kraft K_i beträgt also z. B. bei einer Konzentration von $\frac{1}{100}$ Mol/Liter etwa 4% der in reinem Wasser auftretenden Reibungskraft.

§ 4. Elektrophoretische Kräfte.

Es bleibt uns nun noch übrig, den zweiten Effekt zu besprechen, welcher von der Abänderung der Flüssigkeitsbewegung herrührt.

Betrachtet man ein einzelnes Ion im reinen Lösungsmittel und wird dieses Ion durch eine äußere Kraft mit der Geschwindigkeit v_i durch die Flüssigkeit bewegt, dann ist es bekanntlich mit einer gewissen Näherung gestattet, die dabei auftretende Reibungskraft so zu berechnen, als ob das Ion eine kleine Kugel wäre, die sich in einer reibenden Flüssigkeit bewegt und dabei nach den makroskopischen Gesetzen der Hydrodynamik reibender Flüssigkeiten Strömungen erzeugt. Aus der auf diesem Wege berechneten Flüssigkeitsbewegung folgt dann das bekannte Stokessche Resultat, wonach die auftretende Reibungskraft K_i° sei:

$$K_i^\circ = -6 \pi \eta b_i v_i, \qquad (112)$$

wo η den Koerfizienten der inneren Reibung der Flüssigkeit und b_i

den Radius der Kugel bedeutet. Setzt man diese Kraft der Reibungskraft, wie sie aus der Ionenbeweglichkeit errechnet wird, gleich, so findet man, daß man den Radien b_i Werte geben muß, welche von der zu erwartenden Größenordnung sind.

Für uns kommt es aber nicht darauf an, diese Reibungskraft selber zu berechnen, sondern nur auf die Änderung, welche sie dadurch erfährt, daß bei endlichen Konzentrationen bei Anlegen eines äußeren Feldes durch die Anwesenheit der Ladungen in der Nähe des betrachteten Ions auf die Flüssigkeit Kräfte übertragen werden; daher ist es für uns von geringerer Bedeutung, wie genau das Stokessche Resultat selber den Tatsachen entspricht.

Die Berechnung der Flüssigkeitsströmung bei Anwesenheit der Ladungsverteilung in der Nachbarschaft des Ions und der durch diese Strömung auf das Ion übertragenen Kräfte kann ganz in derselben Weise geschehen, wie sie schon von HELMHOLTZ für die Elektrophorese durchgeführt wurde[1]), und wir können es deshalb wohl unterlassen, darauf einzugehen. Das Endresultat, zu welchem die Rechnung führt, ist das folgende: Herrscht an der Oberfläche eines kugelfömigen Teilchens gegenüber dem Innern der Flüssigkeit das Potential ψ_i, und ist X die wirkende Feldstärke, dann ist die Gesamtkraft K_i^F, welche von der Flüssigkeit auf die mit der Geschwindigkeit v_i bewegte Kugel in der Bewegungsrichtung übertragen wird:

$$K_i^F = -6\pi\eta b_i v_i - X[e_i - \overline{\psi}_i b_i D]\,. \qquad (113)$$

Sie unterscheidet sich also von der Stokesschen Kraft K_i° um die „elektrophoretische Kraft":

$$-X[e_i - \overline{\psi}_i b_i D]\,.$$

Machen wir nun nicht von dem Stokesschen Resultat selber, sondern nur von der Abänderung, welche es durch die Ionenatmosphäre erfährt, Gebrauch, so können wir für $6\pi\eta b_i$ die Größe ϱ_i einsetzen und schreiben:

$$K_i^F = -\varrho_i v_i - X[e_i - \overline{\psi}_i b_i D] \qquad (114)$$

Das Potential an der Oberfläche des Ions wurde nun früher[2]) berechnet zu:

$$\overline{\psi}_i = \frac{e_i}{D b_i}\,\frac{1}{1+\varkappa b_i}\,,$$

[1]) Nur mit dem Unterschied, daß HELMHOLTZ die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit nicht berücksichtigte.

[2]) Siehe (27) S. 217; zu dem dort angebenen Ausdruck, welcher den von den umgebenden Ionen erzeugten Anteil des Potentials darstellt, ist das vom Ion selber erzeugte Potential $\frac{e_i}{D b_i}$ zu addieren; so erhält man den obigen Ausdruck. Wir schreiben hier b_i statt a_i weil man nicht erwarten kann, daß bei der kontinuumsmäßigen Berechnung der Ladungsverteilung und Flüssigkeitsströmung in unmittelbarer Nähe des Ions die beiden Werte identifiziert werden können.

oder unter der Voraussetzung, daß $\varkappa b_i << 1$ ist:

$$\overline{\psi_i} = \frac{e_i}{D b_i} - \frac{e_i \varkappa}{D}.$$

Setzt man dies in (115) ein, so erhält man also für genügend kleine Konzentrationen:

$$K_i^F = -\varrho_i v_i - e_i X \cdot \varkappa b_i.$$

Zu der gewöhnlichen Reibungskraft tritt also eine im selben Sinne wie diese wirkende Kraft, welche das $\varkappa b_i$-fache der von der äußeren Feldstärke auf das Ion ausgeübten Kraft $e_i X$ ist.

Um die Größenordnung dieser Zusatzkraft abzuschätzen, nehmen wir wieder einen ein-einwertigen Elektrolyten an. Für diesen ist bei 18° $\varkappa = 0{,}324 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma}$. Nimmt man $b_i = 10^{-8}$ cm an, so wird also $\varkappa b_i = 0{,}324 \sqrt{\gamma}$. Für eine Konzentration von $\frac{1}{100}$ Mol/Liter beträgt also z. B. die elektrophoretische Kraft etwa 3% der äußeren Kraft. Der elektrophoretische Effekt ist mithin von derselben Größenordnung wie der von den Ionenkräften herrührende.

§ 5. Die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeiten für kleine Konzentrationen.

Nun können wir ohne weiteres die Geschwindigkeit berechnen, welche ein Ion von der Ladung $z_i \varepsilon$ in einer verdünnten Elektrolytlösung bei Anlegen einer äußeren Feldstärke X annimmt, da wir jetzt alle an dem Ion angreifenden Kräfte kennen, und sich die Geschwindigkeit des Ions aus der Bedingung bestimmt, daß die Summe aller auf das Ion wirkenden Kräfte verschwinden muß.

Die wirkenden Kräfte sind:

1. Die Kraft der äußeren Feldstärke $\varepsilon z_i X$.

2. Die von der endlichen Relaxationszeit der Ionenatmosphäre herrührende Kraft

$$K_i \varepsilon = -\frac{1}{6} \frac{\omega_i \varkappa}{D} \varepsilon^2 z_i^2 = -\frac{1}{6} \frac{\varrho v_i}{D k T} \varkappa \varepsilon^2 z_i^2.$$

3. Die von der Flüssigkeit übertragene Kraft

$$K_i^F = -\varrho_i v_i - \varepsilon z_i \varkappa b_i X.$$

(Reibungskraft und elektrophoretische Kraft).

Die Geschwindigkeit berechnet sich also aus:

$$\varepsilon z_i X - \frac{1}{6} \frac{\varrho v_i}{D k T} \varkappa \varepsilon^2 z_i^2 - \varrho_i v_i - \varepsilon z_i \varkappa b_i X = 0$$

zu

$$v_i = \varepsilon z_i X \cdot \frac{1 - \varkappa b_i}{\varrho_i + \frac{1}{6} \frac{\varrho}{D k T} \varepsilon^2 z_i^2 \varkappa}. \qquad (115)$$

Die Geschwindigkeit wird mithin tatsächlich der Feldstärke X propotional, so daß man von einer Beweglichkeit des Ions sprechen kann und die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes gewahrt bleibt[1]). Berücksichtigt man, daß das zweite Glied im Nenner auf der rechten Seite von (115) klein gegen ϱ_i ist, so kann man im Sinne der Näherung, mit der die Berechnung von v_i durchgeführt wurde, entwickeln; streicht man dann noch die in $\varkappa$ von höherer als erster Ordnung auftretenden Glieder, so bekommt man als Grenzgesetz für die Beweglichkeit u_i:

$$\frac{v_i}{X} = u_i = \frac{\varepsilon z_i}{\varrho_i}\left[1 - \left(\frac{1}{6}\frac{\varrho}{\varrho_i}\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{DkT} + b_i\right)\varkappa\right], \text{ wobei } \frac{\varepsilon z_i}{\varrho_i} = u_i^\circ . \quad (116)$$

Dabei war ϱ eine mittlere Reibungskonstante definiert durch:

$$\varrho = \frac{\Sigma n_i z_i^2 \varrho_i}{\Sigma n_i z_i^2} . \quad (117)$$

Führt man die „ionalen Konzentrationen"

$$\Gamma_i = \gamma_i z_i^2$$

und die totale ionale Konzentration $\Gamma = \Sigma \Gamma_i$ ein, so kann man also auch

$$\varrho = \frac{\Sigma \Gamma_i \varrho_i}{\Gamma}$$

schreiben, und es wird:

$$u_i = \frac{\varepsilon |z_i|}{\varrho_i}\left[1 - \left(\frac{1}{6}\frac{\Sigma \varrho_i \Gamma_i}{\varrho_i \Gamma}\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{DkT} + b_i\right)\varkappa\right], \text{ wobei } \frac{\varepsilon |z_i|}{\varrho_i} = u_i^\circ . \quad (118)$$

Die Beweglichkeit nimmt also in der Grenze für kleine Konzentrationen proportional der zweiten Wurzel aus der totalen ionalen Konzentration ab, da $\varkappa$ dieser Größe proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor setzt sich aus zwei Teilen zusammen, von denen der erste von den Ionenkräften, der zweite von der Elektrophorese herrührt[2]). Der

[1]) Es gilt dies streng genommen nur für genügend kleine Konzentrationen; für höhere Konzentrationen besteht nicht mehr strenge Proportionalität zwischen v_i und X, und es sollte deshalb für diese das Ohmsche Gesetz nicht mehr genau erfüllt sein. Es ist außerdem bemerkenswert, daß die Proportionalität von v_i mit X so zustande kommt, daß die Ionenkraft proportional v_i, die elektrophoretische Kraft proportional X ist!

[2]) Im zweiten Anteil könnte man von dem absoluten Stokesschen Resultat Gebrauch machen, wonach $\varrho_i = 6\pi\eta b_i$ sein sollte, b_i eliminieren und das betreffende Glied auf die Form $u_i^\circ b_i \varkappa = \frac{\varepsilon |z_i|}{6\pi\eta}\varkappa$ bringen. Wir tun dies nicht, weil die absolute Stokessche Rechnung nur größenordnungsmäßig richtig ist, wie dies natürlich auch für die Berechnung des kataphoretischen Effektes gilt. Immerhin kann man feststellen, daß bei den b-Werten, wie sie nachher aus der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt werden, der Gang im allgemeinen so ist, daß Salzen mit größeren Werten der molekularen Leitfähigkeit kleinere b-Werte zugeschrieben werden müssen um die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit darzustellen.

erste Anteil hängt in etwas komplizierterer Weise von den ionalen Konzentrationen und den Verhältnissen der Reibungskonstanten der Ionen ab.

§ 6. Die molekulare Leitfähigkeit und der Leitfähigkeitskoeffizient.

Aus dem Ausdruck (118) für die Beweglichkeiten ergibt sich sofort die spezifische Leitfähigkeit σ der Lösung zu:

$$\sigma = \varepsilon \Sigma n_i |z_i| u_i .$$

Wir spezialisieren auf einen einheitlichen Elektrolyten. Die Übertragung des folgenden auf Gemische bietet keine Schwierigkeit. Sei n die molekulare Konzentration (in Anzahl Moleküle pro ccm) und zerfällt jedes Molekül in $\nu_1 \ldots \nu_i \ldots \nu_s$ (insgesamt ν) Ionen mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_i \ldots z_s$, so ist $n_i = \nu_i n$, und es wird

$$\sigma = \varepsilon n \Sigma \nu_i |z_i| u_i .$$

Die molekulare Leitfähigkeit wird also

$$\lambda = \frac{\sigma}{n} = \varepsilon \Sigma \nu_i |z_i| u_i , \tag{119}$$

während für die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung gilt;

$$\lambda_0 = \frac{\sigma_0}{n_0} = \varepsilon \Sigma \nu_i |z_i| u_i^0 . \tag{120}$$

Die molare Leitfähigkeit Λ in der üblichen Definition (spezifische Leitfähigkeit durch molare Konzentration *pro ccm*) ergibt sich daraus durch Multiplikation mit der Loschmidtschen Zahl N. Außerdem ist zur Umrechnung der elektrostatischen Einheit in die gebräuchliche (Ω^{-1} cm^2) noch durch $9 \cdot 10^{11}$ zu dividieren, so daß wird:

$$\Lambda = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} N \varepsilon \Sigma \nu_i |z_i| u_i \quad \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \tag{121}$$

$$\Lambda_0 = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}} N \varepsilon \Sigma \nu_i |z_i| u_i^0 \quad \Omega^{-1} \text{ cm}^2 , \tag{122}$$

wobei ε in elektrostatischen Einheiten ($\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$) und u_i in cm/sec pro elektrostatische Einheit der Feldstärke einzusetzen ist[1]).

Setzt man den Ausdruck (118) für u_i in den Ausdruck (121) für Λ ein, so wird unter Benutzung der Bedeutung von $\varkappa$ im Falle eines einheitlichen Elektrolyten:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \Lambda_0 \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \nu n} \left[\frac{\varepsilon^2}{6 DkT} w_1 + b \cdot w_2 \right] , \tag{123}$$

[1]) Es ist u_i in cm/sec pro elektrostatische Einheit gemessen das Dreihundertfache von u_i gemessen in cm/sec pro Volt/cm.

wo w_1, w_2 Zahlen sind, die wir als „Wertigkeitsfaktoren" bezeichnen wollen, welche sich in folgender Weise durch die Zerfallszahlen ν_i, Wertigkeiten z_i und Verhältnisse der Reibungskonstanten ϱ_i ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \varrho_i}{\sqrt{\nu \Sigma \nu_i z_i^2}} \cdot \frac{\Sigma \frac{\nu_i z_i^4}{\varrho_i^2}}{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}} \\ w_2 &= \sqrt{\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\nu}} \end{aligned}\right\} \qquad (123')$$

Außerdem ist an Stelle der einzelnen b_i ein mittlerer „Ionenradius b" eingeführt durch die Definitionsformel:

$$b = \frac{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i} b_i}{\Sigma \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}} . \qquad (123'')$$

Als Maß für die Abweichung der molekularen Leitfähigkeit von ihrem Werte bei unendlicher Verdünnung sei nun der schon erwähnte „Leitfähigkeitskoeffizient" f_λ eingeführt durch die Definition

$$\Lambda = f_\lambda \cdot \Lambda_0 \quad \text{oder} \quad \frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0} = 1 - f_\lambda . \qquad (124)$$

Nach (123) liefert die Theorie für diesen bei genügend kleinen Konzentrationen den Ausdruck:

$$1 - f_\lambda = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \nu n} \left[\frac{\varepsilon^2}{6 D k T} w_1 + b \cdot w_2 \right] . \qquad (125)$$

Setzt man Zahlenwerte ein, und drückt die Konzentration in Mol/Liter aus (γ), so wird für *Wasser bei 18° C*:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \Lambda_0 [0{,}270 \cdot w_1 + 0{,}229 \cdot 10^8 \cdot b \cdot w_2] \sqrt{\nu\gamma} \quad \text{oder} \qquad (126)$$

$$1 - f_\lambda = [0{,}270 \cdot w_1 + 0{,}229 \cdot 10^8 \cdot b \cdot w_2] \sqrt{\nu\gamma} . \qquad (127)$$

Hierin ist der Faktor w_1 theoretisch berechenbar, unter der Voraussetzung, daß die Reibungskonstanten ϱ_i der einzelnen Ionen, d. h. aber ihre Beweglichkeiten u_i^0 bei unendlicher Verdünnung bekannt sind; denn dieser Faktor enthält außer den Zerfallszahlen und Wertigkeiten nur die Verhältnisse dieser Beweglichkeiten[1]). Sie können in bekannter

[1]) Will man darin die Verhältnisse der Reibungskonstanten durch die Beweglichkeiten u_i^0 bei unendlicher Verdünnung ausdrücken, so beachte man, daß $\frac{\varrho_i}{\varrho_j} = \frac{u_j^0}{z_j} \cdot \frac{z_i}{u_i^0}$ ist. Einfacher ist es indessen, zur Berechnung von w_1 die „Leitfähigkeitsanteile Λ_i^0" zu benutzen, welche ein Mol einer Ionensorte zur molaren (nicht äquivalenten) Leitfähigkeit bei unendlicher Ver-

Weise aus den Grenzwerten der Leitfähigkeiten verschiedener Salze für unendliche Verdünnung und der Messung einer einzigen Überführungszahl bestimmt werden. Da jedoch die Überführungszahlen mit der Konzentration variieren (wie das nach dieser Theorie der Fall sein muß, da die Änderung der Beweglichkeit eines Ions mit der Konzentration nach (118) von den für das Ion charakteristischen Größen ϱ_i und b_i abhängt), so haftet den so bestimmten Beweglichkeiten der Ionen ein Fehler an, wenn man nicht gerade ein solches Salz auswählt, bei welchem die Überführungszahl nahe konzentrationsunabhängig ist, bei dem also beide Ionen nahe die gleiche Beweglichkeit besitzen. Ferner haftet auch den Werten Λ_0 von vornherein eine gewisse Unsicherheit an, da sie nur durch Extrapolation gewonnen werden können. Jedenfalls aber kann der Faktor w_1 zunächst näherungsweise bestimmt werden. Der Faktor w_2 enthält nur die Wertigkeiten und Zerfallszahlen, ist also ohne weiteres bekannt. Die Werte hingegen, die man für den mittleren Ionenradius b einzusetzen hat, sind unbekannt. Man muß jedoch erwarten, daß sie von der Größenordnung 10^{-8} cm sind.

§ 7. Diskussion des Leitfähigkeitskoeffizienten.

Zur Darstellung der molekularen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration sind eine ganze Reihe empirischer Formeln vorgeschlagen worden. KOHLRAUSCH, dessen ausgezeichnete umfangreiche Messungen von Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen ja zur Genüge bekannt sind, fand (*15*) zur näherungsweisen Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit über ein größeres Konzentrationsgebiet den Ansatz

$$1 - f_\lambda \sim \gamma^{\frac{1}{3}}$$

geeignet, und dieser Ansatz findet auch heute noch vielfach Verwendung. KOHLRAUSCH selbst hingegen bemerkt, daß er nur eine Interpolationsformel darstellt, welche sowohl für große, wie auch, was besonders wichtig ist für kleine Konzentrationen versagt. Hier findet er (*15*) den Ansatz

$$1 - f_\lambda \sim \gamma^{\frac{1}{2}}$$

viel geeigneter. Er begleitet die Aufstellung dieses „Grenzgesetzes" mit den folgenden Worten: „Wenn nun hiernach der Gang des Leitvermögens bei wachsender Verdünnung mit solcher Schärfe in ein so einfaches Verhalten übergeht, so halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß dieses Verhalten das Gesetz darstellt. Freilich entspricht dasselbe nicht dem Wunsche, daß es sich aus der Theorie der Dissoziation ableiten lasse."

---

dünnung beträgt, indem man definiert: $\Lambda_i^0 = |z_i| u_i^0$; $\Lambda_0 = \Sigma \nu_i \Lambda_i^0$; denn dann wird $\frac{\varrho_i}{\varrho_j} = \frac{\Lambda_j^0}{z_j^2} \cdot \frac{z_i^2}{\Lambda_i^0}$, und es kann in (123) für $\frac{1}{\varrho_i}$ einfach $\frac{\Lambda_i^0}{z_i^2}$ substituiert werden, da nur die Verhältnisse der ϱ_i darin vorkommen.

Die Theorie ergibt nun aber gerade ebenfalls für $1 - f_\lambda$ in der Grenze für kleine Konzentrationen Proportionalität mit der *zweiten* Wurzel aus der Konzentration, in dem Sinne, daß dieses Gesetz das wirkliche Verhalten um so besser darstellt, je kleiner die Konzentration ist. Nachdem diese Übereinstimmung der auf empirischem und theoretischem Wege gefundenen *Form* des Gesetzes festgestellt ist, konzentriert sich das Interesse auf den *Proportionalitätsfaktor*.

Die Theorie legt nach dem oben Gesagten diesen Proportionalitätsfaktor nicht genau zahlenmäßig fest, verlangt aber für ihn folgende Abhängigkeiten: der Zahlenfaktor ist wesentlich abhängig vom Valenztypus des Elektrolyten; und zwar muß $1 - f_\lambda$ als Funktion von $\sqrt{\nu\gamma}$ betrachtet, um so stärker abnehmen, je höherwertige Ionen der Elektrolyt enthält[1]). Dieses entspricht zunächst qualitativ der Erfahrung. Die Theorie verlangt ferner für Elektrolyte gleichen Valenztypus eine Abhängigkeit des Proportionalitätsfaktors vom Elektrolyten, da der Wertigkeitsfaktor w_1 die Verhältnisse der Beweglichkeiten (bei unendlicher Verdünnung) enthält, welche individuell sind, und auch der mittlere „Ionenradius" b individuell ist. Auch diese Forderung findet sich an der Erfahrung bestätigt. *Nach der Theorie kann man ferner nicht aus dem Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ auf den osmotischen Koeffizienten g oder den Aktivitätskoeffizienten f des Salzes schließen, selbst nicht in der Grenze für kleine Konzentrationen.* Denn das Grenzgesetz für diese Koeffizienten g und f ist universell, dasjenige für f_λ dagegen enthält die Verhältnisse der Beweglichkeiten und den mittleren „Ionenradius" b.

Will man nun die Theorie an der Erfahrung prüfen, so kann man, wegen des unbekannten Wertes des mittleren Ionenradius b, nur so verfahren, daß man den Proportionalitätsfaktor aus den experimentellen Daten entnimmt, und zusieht, welche Werte man dem mittleren Ionenradius geben muß, um in Übereinstimmung mit dem Experiment zu sein.

Zur Bestimmung dieses Proportionalitätsfaktors wurde nun ein Weg eingeschlagen, der gleichzeitig den Wert für Λ_0 liefert, und damit auch die Möglichkeit gibt, unter Benutzung der für KCl bestimmten Überführungszahl, welche bei kleineren Konzentrationen sehr nahe konzentrationsunabhängig ist, die Beweglichkeiten u_i° und den Wertigkeitsfaktor w^1 genau zu berechnen. Das Wurzelgesetz ist ein Grenzgesetz, gewonnen unter konsequenter Vernachlässigung aller Glieder, welche in $\sqrt{\gamma}$ von höherer als erster Ordnung sind. Gilt also für Λ in der Grenze für kleine Konzentrationen ein Gesetz von der Form

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{\nu\gamma}\,, \tag{128}$$

[1]) Man verifiziert das leicht an den angegebenen Ausdrücken für w_1 und w_2, sieht es aber auch qualitativ ein; denn je höher bei gleicher „Ionenkonzentration" $\nu\gamma$ die Wertigkeiten sind, um so stärker sind die Kräfte zwischen den Ionen, und um so stärker wird sich auch der elektrophoretische Effekt bemerkbar machen.

so wird sich die nächste Näherung in der Form

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{\nu\gamma} + B\nu\gamma \qquad (128')$$

schreiben lassen. Demgemäß wurden aus den Kohlrauschschen Daten für Λ mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die drei Konstanten Λ_0, A, B bestimmt, wobei die Konstante B für uns von geringerem Interesse ist. Nach (124), (126) und (127) soll dann für wässrige Lösungen von 18° in der Grenze für kleine Konzentrationen sein:

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0} = 1 - f_\lambda = \frac{A}{\Lambda_0}\sqrt{\nu\gamma} = [0{,}270\, w_1 + 0{,}229 \cdot 10^8 \cdot b \cdot w_2]\sqrt{\nu\gamma}, \qquad (129)$$

worin A also aus den experimentellen Werten bestimmt ist, und jetzt w_1 genau berechnet werden kann; es bleibt nur der Wert von b verfügbar.

Die Größe $\frac{A}{\Lambda_0}$ gestattet also einen Vergleich, wie stark bei ein und derselben Ionenkonzentration die relative Verminderung der molekularen Leitfähigkeit bei verschiedenen Elektrolyten ist . Wir geben hier auszugsweise einen Teil des Materials in einer Tabelle wieder, welche zeigen soll, wie diese Größe $\frac{A}{\Lambda_0}$ einmal wesentlich vom Valenztyp abhängt, aber auch für Elektrolyte desselben Typs individuelle Unterschiede zeigt. Außerdem sind aus der Tabelle die Werte für den ersten,

Salz	Λ_0	$\frac{A}{\Lambda_0}$	$0{,}270\, w_1$	$10^8\, b$
$LiJO_3$	67,35	0,718	0,270	1,96
$LiNO_3$	95,24	0,591	0,322	1,17
NaCl	108,89	0,502	0,292	0,92
KCl	129,93	0,461	0,270	0,83
CsCl	133,08	0,404	0,270	0,58
KJ	130,52	0,395	0,270	0,55
$Ba(NO_3)_2$	233,90	1,121	0,959	0,50
$Bb(NO_3)_2$	246,11	1,542	0,954	1,81
K_2SO_4	264,46	0,866	0,951	—
$MgSO_4$	229,40	4,23	2,35	4,1
$CdSO_4$	231,62	5,18	2,32	6,2

theoretisch bestimmten Anteil $0{,}270 \cdot w_1$ zu entnehmen, und schließlich die mittleren Ionenradien b, welche man dem Salze geben muß, um aus (129) den auf Grund der experimentellen Daten bestimmten Proportionalitätsfaktor $\frac{A}{\Lambda_0}$ zu erhalten. Alle Angaben gelten für 18° C.

Die Werte für b haben also im allgemeinen die zu erwartende Größenordnung. Bei K_2SO_4 ist für b kein Wert angegeben, weil sich dieser negativ ergeben würde. Die Leitfähigkeitskurve dieses Salzes ist über-

haupt abweichend von den übrigen, insofern als die Krümmung der Kurve, aufgetragen als Funktion von $\sqrt{3\gamma}$, besonders groß ist, und außerdem die Kurve nach der umgekehrten Seite gekrümmt ist, als das bei den meisten anderen Salzen der Fall ist. Ferner erscheinen die großen Werte für b bei den zwei-zweiwertigen Salzen auffällig.

Es bleibt uns noch ein Wort über das besondere Verhalten der Säuren und Basen zu sagen. Die Werte für die Leitfähigkeiten dieser Elektrolyte, so wie sie aus den Messungen abgeleitet worden sind, lassen sich nicht durch das Wurzelgesetz darstellen. Die Leitfähigkeitskurve zeigt vielmehr bei kleinen Konzentrationen ein Maximum[1]). Es erscheint indessen zweifelhaft, ob dieses Maximum der Wirklichkeit entspricht, KOHLRAUSCH selbst hielt es nicht für reell. Eine starke Stütze für diese Ansicht liefern neuere Messungen von KRAUS und PARKER (*16*), die HJO_3 untersuchten in Gefäßen von Glas, Pyrexglas und Quarz, und in dieser Reihenfolge das Maximum immer weniger ausgeprägt kommen sahen. Allerdings war es selbst in Quarzgefäßen noch nicht vollständig verschwunden, es scheint aber nach diesen Versuchen doch sehr zweifelhaft, ob die sehr schwierigen Messungen bei großen Verdünnungen schon als endgültig angesehen werden können.

§ 8. Nichtwässerige Lösungsmittel.

Die besondere Natur des Lösungsmittels spielte in allen unseren Überlegungen nur insofern eine Rolle, als dessen Dielektrizitätskonstante eine Verminderung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen bedingt. Es ist natürlich von großem Interesse zu untersuchen, wieweit diese Einführung der Dielektrizitätskonstante als einzige das Medium charakterisierende Größe, welche sich bei den wässerigen Lösungen weitgehend bewährt hat, im allgemeinen sich bewähren wird.

Während für die reversiblen Erscheinungen von nichtwässerigen Elektrolytlösungen sehr wenig zur Untersuchung dieser Frage verwendbares Material vorliegt, und wir auch aus diesem Grunde dort nicht auf diese Frage eingegangen sind, ist auf dem Gebiete der Leitfähigkeit ein ausgedehntes Material vorhanden, das wir hauptsächlich den Arbeiten von WALDEN verdanken.

Die große Schwierigkeit, die nichtwässerigen Lösungsmittel vollständig rein zu erhalten, bedingt es, daß die Leitfähigkeitsmessungen nichtwässeriger Lösungen nicht dieselbe Zuverlässigkeit wie die der wässerigen Lösungen besitzen. Immerhin erscheint es möglich festzustellen, daß die von der Theorie verlangte Abhängigkeit des Leitfähigkeitskoeffizienten von der Dielektrizitätskonstante im großen Ganzen den Tatsachen entspricht.

[1]) Auch TlF zeigt ein Maximum.

WALDEN (*21*) hat die Gesamterfahrung über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Leitfähigkeit in zwei Sätzen zusammengefaßt: Nach dem ersten ist für ein und denselben Elektrolyten das Produkt $\Lambda_0 \eta$ konstant:

$$\Lambda_0 \eta = K_1 , \tag{130}$$

und zwar soll dieses Gesetz um so besser stimmen, je größer die Ionen sind und je weniger das Lösungsmittel zur Assoziation neigt[1]). Diese Regel ist dann verständlich, wenn die Reibungskraft, welche ein Ion bei der Bewegung durch das reine Lösungsmittel erfährt, nach den Gleichungen der Hydrodynamik im Sinne von STOKES berechnet werden darf, und dieses wird um so besser zutreffen, je größer die Ionen sind. Da anderseits die Neigung zur Assoziation verknüpft ist mit dem Vorhandensein permanenter elektrischer Momente der Moleküle des Lösungsmittels und diese im Sinne von BORN eine Störung in der Stokesschen Strömung bedingen werden, so ist auch jener zweite Einfluß zu erwarten.

Die zweite Waldensche Regel lautet folgendermaßen: Betrachtet man die Leitfähigkeit ein und desselben Salzes von gleicher Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln, so ist die Differenz $\Lambda_0 - \Lambda$ umgekehrt proportional der Dielektrizitätskonstante D und der Reibungskonstante η des Lösungsmittels:

$$\Lambda_0 - \Lambda = \frac{K_2}{D\eta} . \tag{131}$$

Dabei hängt K_2 von der Konzentration ab[2]).

Durch Kombination der beiden Regeln folgt für den Leitfähigkeitskoeffizienten:

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda_0} = \frac{K_2}{K_1} \frac{1}{D} . \tag{132}$$

Nach der hier entwickelten Theorie ist die Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten etwas anders; gemäß (125) gilt nämlich:

$$1 - f_\lambda = \left[\frac{C_1}{D^{\frac{3}{2}}} + \frac{C_2}{D^{\frac{1}{2}}} \right] \sqrt{\nu\gamma} , \tag{133}$$

wobei das erste Glied von den Ionenkräften und das zweite Glied von der Elektrophorese herrührt. C_1 und C_2 sind dabei konstant, soweit die Verhältnisse der Reibungskonstanten ϱ_i und der mittlere Ionendurchmesser als für die verschiedenen Lösungsmittel gleich angesehen werden können. Qualitativ aber macht die Theorie dieselbe Aussage wie die Waldensche Regel: mit zunehmender Dielektrizitätskonstante soll $1 - f_\lambda$ abnehmen.

[1]) Wasser fügt sich bekanntlich dieser Regel nicht.

[2]) Diese Konzentrationsabhängigkeit wird von WALDEN für große Verdünnungen neuerdings auch durch das Quadratwurzelgesetz wiedergegeben.

Das experimentelle Material ist nun nicht so genau, daß zwischen den beiden Formeln (132) und (133) entschieden werden könnte; außerdem ist auch nicht bekannt, inwieweit die eben erwähnten einschränkenden Voraussetzungen zulässig sind. Es konnte aber an ein-einwertigen Salzen gezeigt werden, daß die nach (133) geforderte Abhängigkeit der Größe $1 - f_\lambda$ von der Dielektrizitätskonstanten den Tatsachen gerecht zu werden vermag, und auch die Proportionalitätsfaktoren C_1 und C_2 mit dem beobachteten Faktor in Übereinstimmung sind, wenn man für den mittleren Ionenradius Werte einsetzt, welche der Größenordnung nach etwa $4 \cdot 10^{-8}$ cm betragen.

Im Übrigen ist vom theoretischen Standpunkt zu erwarten, daß in nichtwässerigen Lösungsmitteln Abweichungen von den hier und bei den für die Aktivitätskoeffizienten aufgestellten Gesetzen eher auftreten können als im Falle der wässerigen Lösungen; denn man darf nicht vergessen, daß alle die Rechnungen, welche die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten und den Leitfähigkeitskoeffizienten liefern, Näherungen darstellen, die um so eher gestattet sind und um so besser den wirklichen Verhältnissen entsprechen, je schwächer die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen, d. h. je größer die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist. Wenn sich daher z. B. bei nichtwässerigen Lösungsmitteln Abweichungen zeigen sollten, so braucht man deshalb noch nicht an eine Änderung der Grundlagen zu denken, sondern wird zunächst versuchen, den Grad der rechnerischen Annäherung den vorliegenden Verhältnissen anzupassen.

Literatur.

A. Originalarbeiten von P. Debye und seiner Schule über die referierte Theorie.

1. P. Debye und E. Hückel: Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. Physikal. Zeitschr. **24**, 185. 1923; II. Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit. Ebenda 305. 1923; ferner P. Debye: Handelingen van het 19e Natuur en Geneskundig- Congres. gehouden April 1923.
2. P. Debye Kinetische Theorie der Gesetze des osmot. Druckes bei starken Elektrolyten. Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **42**, 597. 1923; deutsche Übersetzung Physikal. Zeitschr. **24**, 334. 1923.
3. — Over ionen en hun activiteit. Chemisch Weekblad **20**, 562. 1923.
4. — Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte. Physikal. Zeitschr. **25**, 97. 1924.
5. O. Schärer: Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten. Ebenda **25**, 145. 1924.

B. Arbeiten anderer Autoren, auf die in diesem Referat näher Bezug genommen ist.

6. L. H. Adams: Journ. of the Americ. chem. soc. **37**, 481. 1915.
7. T. G. Bedford: Proc. of the Roy. Soc. A. London **83**, 454. 1909.

8. N. Bjerrum: Proc. of the Internat. Congr. Applied Chemistry Sect. X. London 1909. — Derselbe: Zeitschr. f. Elektrochem. **24**, 321. 1918. — Derselbe: Zeitschr. f. anorgan. Chem. **109**, 275. 1920. — Derselbe: Zeitschr. f. physikal. Chem. **104**, 406. 1923.
9. J. N. Brönstedt: Journ. of the Americ. chem. soc. **42**, 761. 1920. Ibid. **44**, 938. 1922.
10. — und V. K. La Mer: Ibid. **46**, 555. 1924.
11. J. Ch. Ghosh: Chem. Soc. Journ. **113**, 449, 627, 707, 790. 1918. Zeitschr. f. physikal. Chem. **98**, 211. 1921.
12. L. F. Hall and H. D. Harkins: Journ. of the Americ. chem. soc. **38**, 2658. 1916.
13. P. Hertz: Ann. d. Physik (4) **37**, 1. 1912.
14. D. A. Mac Innes: Journ. of the Americ. chem. soc. **43**, 1217. 1921.
15. F. Kohlrausch: Gesammelte Abhdl. II, 360, 1127, 1132 ff. (Leipzig 1911). — Derselbe: Wied. Ann. **26**, 161. 1885. — Derselbe: Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 333. 1907.
16. Ch. A. Kraus and H. C. Parker: Journ. of the Americ. chem. soc. **44**, 2429. 1922.
17. G. N. Lewis: Zeitschr. f. physikal. Chem. **61**, 129. 1908.
18. — and Randall: Journ. of the Americ. chem. soc. **43**, 1112. 1921; Thermodynamics and the free Energy of chemical substances, Mc. Graw-Hill Book. Comp. New York. 1923.
19. S. R. Milner: Philosoph. mag. **23**, 551. 1912; **25**, 743. 1913.
20. W. Sutherland: Philosoph. mag. **14**, 1. 1907.
21. P. Walden: Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chem. **115**, 49. 1920; siehe dort die früheren Arbeiten desselben Autors. — Derselbe: Zeitschr. f. physikal. Chem. **108**, 341. 1924.

Elektrische Ventile und Gleichrichter.

Von **A. Günther-Schulze**, Berlin.

Mit 20 Abbildungen.

I. Definition und Einteilung der Ventile.

Ein elektrisches Ventil ist ein den elektrischen Strom leitendes Gebilde von solcher physikalischen Beschaffenheit, daß seine Stromspannungskurve, die sogenannte Charakteristik, von der Stromrichtung abhängig ist. Die Erscheinung wird auch Unipolarität genannt. Ein elektrisches Ventil hat demnach die Eigenschaft, bei gegebener Spannung in der einen Richtung einen andern Strom fließen zu lassen als in der andern. Apparate, die dieses durch bewegte Teile, wie Schalter, schwingende Kontaktfedern oder rotierende Kollektoren erreichen, gehören nach der Definition nicht zu den elektrischen Ventilen.

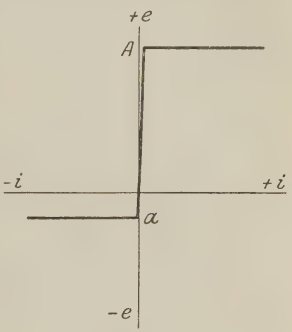


Abb. 1.

Hat beispielsweise ein Gebilde die Charakteristik der Abb. 1, so läßt es im positiven Quadranten nur einen verschwindend geringen Strom fließen, solange die Spannung unter dem Betrage A bleibt, während im negativen Quadranten jede beliebige Stromstärke hindurchgelassen wird, sofern nur die Spannung den Betrag a übersteigt.

Aber auch ein Gebilde, das nach Abb. 2 eine in beiden Quadranten gleiche, gekrümmte Charakteristik besitzt, läßt sich zu einem Ventil machen, wenn man den Nullpunkt der Charakteristik durch einen Hilfsstrom aus seiner symmetrischen Lage verschiebt. Schickt man z. B. durch das Gebilde der Abb. 2 einen konstanten Hilfsstrom vom Betrage i_0, so daß die Spannung am Gebilde gleich e_0 ist und lagert über diesen Hilfsstrom eine Wechselspannung $E \sin \omega t$, so bleibt e_0 der Mittelwert der

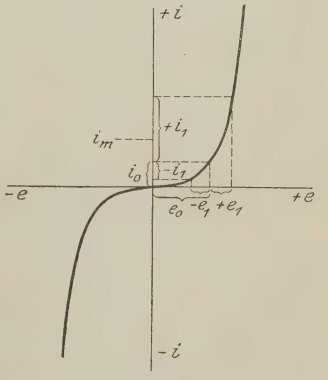


Abb. 2.

Spannung. Der Mittelwert des Stromes dagegen wird, wie Abb. 2 ohne weiteres erkennen läßt, infolge der Krümmung der Charakteristik gleich $i_m > i_o$. Ferner leuchtet ohne weiteres ein, daß in Abb. 2 $i_m < i_o$ sein würde, wenn die e, i-Kurve nach oben konvex wäre.

Man hat also zwischen echten oder selbständigen und unselbständigen oder Ventilen mit Hilfsspannung zu unterscheiden.

Da der elektrische Strom ein Elektrizitätstransport durch Elektronen oder Ionen ist, läßt sich das echte Ventil auch als Vorrichtung definieren, die den Elektronen oder Ionen in der einen Richtung ein anderes Hindernis bietet als in der anderen. Das ist in einem homogenen Körper nicht denkbar. Also ist das Charakteristikum eines echten Ventiles die Grenze zwischen zwei verschiedenen Körpern, in denen sich die Elektronen oder Ionen in verschiedener Weise bewegen. Es sind soviel Gruppen von Ventilen denkbar, wie es Arten von Grenzen gibt. Daraus ergibt sich ohne weiteres die Einteilung der echten Ventile nach den Grenzen, auf denen sie beruhen. Diese Grenzen sind:

1. Metall—Metall,
2. Gas—Gas,
3. Elektrolyt—Elektrolyt,
4. Metall—Gas (oder „Vakuum"),
5. Metall—Elektrolyt,
6. Gas—Elektrolyt.

   Hierzu kommt noch

7. Ventile, deren Wirkungsweise noch nicht sicher erklärt ist.

Die größte Anwendung haben die elektrischen Ventile bisher wohl als elektrische Gleichrichter gefunden.

Bei der Verwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom wird man denjenigen Einrichtungen den Vorzug geben, die keine dauernde Beaufsichtigung und Wartung verlangen. Man würde also zurzeit die sogenannten elektrischen Gleichrichter den rotierenden Umformern selbst dann vorziehen, wenn sie ihnen nicht an Wirkungsgrad so beträchtlich überlegen wären, wie sie es in der Tat sind. Da nun dieser letztere Grund zu ihren übrigen Vorzügen noch hinzukommt, dürfte die Verwendung der Gleichrichter in den nächsten Jahren außerordentlich steigen.

Andere Anwendungsgebiete der Ventile sind: die Erzeugung hochfrequenter Schwingungen, ein Gebiet, auf dem vielleicht noch große Fortschritte zu erzielen sind, die Verwendung als Schaltelemente zum Absperren unerwünschter Stromrichtungen, die Herstellung beliebiger Kurvenformen, die Messung sehr kleiner Wechselströme durch Verwandlung in Gleichstrom u. a.

Es dürfte kaum ein zweites Gebiet der Elektrotechnik geben, auf dem ein Ziel auf eine so mannigfaltige und physikalisch interessante Weise erreicht werden kann, wie auf dem Gebiete der elektrischen

Ventile. Soll beispielsweise eine Wechselenergie von 3 Amp. bei 110 Volt in eine Gleichstromenergie verwandelt werden, so kann das geschehen:

1. durch einen Kontaktgleichrichter,
2. durch einen Elektrolytgleichrichter,
3. durch einen Quecksilberdampfgleichrichter,
4. durch einen Alkaligleichrichter,
5. durch einen Glühkathodengleichrichter.

Bei jedem Verfahren beruht die Gleichrichtung auf anderen physikalischen Eigentümlichkeiten der als Ventile wirkenden Gebilde.

II. Die einzelnen Klassen der Ventile.

1. Die Grenze Metall — Metall.

Ventile durch Thermokräfte. Unmittelbar läßt sich die Grenze Metall —Metall, deren Charakteristik zweifellos von der Stromrichtung abhängt, nicht zur Herstellung eines Ventiles verwenden, weil es unmöglich ist, einen Stromkreis aus Metallen herzustellen, in dem sich nicht die verschiedenen Grenzkräfte aufheben. Dagegen gelangt man zu einer Verwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom auf dem Umwege über die Wärme. Bringt man zwei Berührungsstellen eines Metalles mit einem zweiten Metall auf verschiedene Temperaturen, so entsteht eine Thermospannung zwischen den Berührungsstellen; läßt man die verschiedenen Temperaturen durch den gleichzurichtenden Wechselstrom erzeugen, indem man der einen Berührungsstelle einen großen Querschnitt gibt, so daß sie kalt bleibt, der anderen einen sehr geringen, so daß sie sich erhitzt, so erzeugt der Wechselstrom einen Thermogleichstrom. Doch darf hier von einer eigentlichen Gleichrichtung des Wechselstromes und von einem Ventile nicht gesprochen werden, denn es besteht weder irgendeine Beziehung zwischen der Kurvenform des Gleichstromes und des Wechselstromes, noch ein Unterschied zwischen Fluß- und Sperrrichtung. Der Wechselstrom bleibt symmetrisch und lagert sich über den Thermostrom. Erst durch Verwendung von Kapazitäten und Induktivitäten oder durch Kombination mehrerer Ventile lassen sich die beiden Ströme trennen.

Das Thermoventil ist zuerst von Wertheim-Salomonsohn[1]) in eine brauchbare Form gebracht worden. Dieser erzielte eine beträchtliche Steigerung der Empfindlichkeit durch eine sinnreiche Schaltung, bei welcher der zu messende Strom eine größere Anzahl von Thermoelementen durchfließt, deren Thermokräfte sich addieren. Der leitende Gedanke der durch Abb. 3 wiedergegebenen Anordnung besteht darin, daß abwechselnd sehr dünne Drähte und dickere Bleche aneinander gelötet werden, so daß nur die Lötstelle Draht—Draht erhitzt wird,

[1]) Wertheim-Salomonsohn, Phys. Z. 7, 463. 1906.

während die Lötstelle Draht—Blech kalt bleibt. Zwei so aufgebaute Ketten werden parallel geschaltet. Der Wechselstrom wird an *AB*, das Gleichstrominstrument an *CD* gelegt. Die ganze Anordnung bildet gewissermaßen eine Wheatstonesche Brücke.

Obwohl bereits Lebedef und auch Voege ältere Formen von Thermoventilen durch Verwendung in einem hochevakuierten Glasgefäß sehr viel empfindlicher gemacht hatten, verwendeten Wertheim—Salomonsohn die geschilderte Anordnung in Luft. H. Schering[1]) kombinierte beide Gedanken und erhielt dadurch eine sehr empfindliche Anordnung. Als Metalle verwandte er Manganin und Konstantan, um den Widerstand des Apparates von Temperatur und Strombelastung unabhängig zu machen. Ferner ersetzte er die Bleche durch kleine Klötze aus Messing.

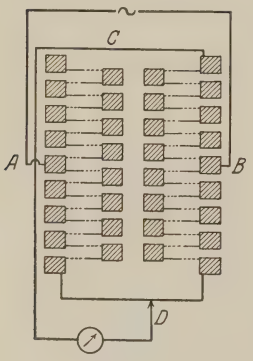


Abb. 3.

Bei einer zweiten von Schering angegebenen Schaltung durchfließt der Strom einen Hitzdraht aus Manganin und einen Hitzdraht aus Konstantan, die parallel geschaltet sind. In der Mitte des Manganindrahtes ist ein Konstantandraht, in der Mitte des Konstantandrahtes ein Manganindraht aufgelötet. Diese aufgelöteten Drähte führen zu einem Gleichstrommeßinstrument. Die Lötstellen werden erhitzt, wenn ein Strom die beiden Hitzdrähte durchfließt, es tritt aber kein Peltier-Effekt auf, da der Hauptstrom an der Lötstelle nicht von einem Metall zum andern übergeht. Die Thermokräfte der beiden Lötstellen addieren sich. Ein zweckmäßig gewählter Vorschaltwiderstand vor einem der Hitzdrähte ermöglicht es, den Strom so zu verteilen, daß kein Teil des Stromes in den Gleichstrommeßkreis übertritt.

Die Grenzen Gas—Gas und Elektrolyt—Elektrolyt sind bisher zur Konstruktion von Ventilen nicht verwandt worden.

2. Die Grenze Metall — Gas.

Auf der Wirkung der Grenze Metall—Gas beruhen die wichtigsten Ventile und Gleichrichter, und zwar sind entsprechend der Mannigfaltigkeit der Vorgänge an dieser Grenze eine ganze Anzahl verschiedener Ventilwirkungen möglich, von denen ein gut Teil praktisch verwandt wird.

Sowohl in Metallen als auch in Gasen ist die elektrische Strömung im wesentlichen eine Elektronenströmung. Die positiven Ionen liegen in den Metallen vollständig fest, in den Gasen sind sie zwar beweglich, aber infolge der außerordentlich viel größeren Masse ist ihre Geschwindig-

[1]) H. Schering, Z. Instrumentenk. 69, 101. 1912.

keit so viel geringer als die der Elektronen, daß sie keinen merklichen Beitrag zur elektrischen Strömung zu liefern vermögen.

Die Grenze Metall—Gas ist ein außerordentlich wirksames Elektronenventil, weil die Elektronen in einem auf gewöhnlicher Temperatur befindlichen Metalle ohne besondere Hilfsmittel nicht imstande sind, aus dem Metall in das Gas überzutreten, während sich die im Gase befindlichen Elektronen ohne weiteres in das Metall begeben können. Um ein solches Elektronenventil nutzbar zu machen, muß es in einen geschlossenen Stromkreis gebracht werden, d. h. die Elektronen, die sich aus dem Gase zum Metall begeben sollen, müssen an einer anderen Stelle irgendwie in das Gas befördert werden. Es entsteht also die Aufgabe, der eigentlichen Ventilelektrode eine zweite Elektrode im Gas gegenüberzustellen und an dieser zweiten Elektrode die Einrichtungen zu treffen, die den Elektronen den Austritt aus dem Metall in das Gas unter geringem Spannungsverlust ermöglichen. Je nach der Art und Weise, auf welche dieses geschieht, unterscheidet man lichtelektrische, glühelektrische, Glimm-, Lichtbogen- und Funkenventile.

a) Die *lichtelektrischen Ventile.* Den lichtelektrischen Effekt, das ist die freiwillige Ausstrahlung von Elektronen unter der Einwirkung von Lichtstrahlen, zeigen die Metalle um so stärker, je elektropositiver sie sind. Die Elektronen, die bei den stark elektropositiven Metallen nur lose mit den Atomen verbunden sind, geraten durch den Einfluß des Lichtes in Resonanzschwingungen, die so stark werden, daß die Elektronen aus ihrem Atom und, wenn dieses an der Oberfläche liegt, aus dem Metall herausfliegen.

Nach diesem Prinzip haben Elster und Geitel besonders empfindliche photoelektrische Zellen hergestellt. Die innere Glaswand eines mit stark verdünntem Wasserstoff gefüllten Gefäßes wird mit einer Kaliumschicht überzogen und dann ein Glimmstrom hergestellt, so daß die Kaliumschicht mit einem farbigen, hochempfindlichen Überzug bedeckt ist. Nach der Herstellung des Überzuges wird der Wasserstoff aus dem Gefäß entfernt und statt dessen sehr verdünntes Helium oder Argon eingeleitet, da der Überzug in der Wasserstoffatmosphäre seine Empfindlichkeit mit der Zeit verliert. Bei diesen Zellen ist nicht nur keine äußere Spannung erforderlich, um die Elektronen dem Metall zu entziehen, sondern die Elektronen erzeugen bei ihrem Austritt sogar selbst eine Spannung bis zu 4 Volt.

Stellt man also einer solchen lichtempfindlichen Kaliumelektrode als zweite Elektrode ein Drahtnetz gegenüber, so hat man ein recht vollkommenes Ventil, das als einzige Hilfskraft Licht braucht. Leider ist es nur für sehr geringe Ströme verwendbar, denn der Strom in der Flußrichtung kann unter keinen Umständen stärker werden, als der Menge der lichtelektrisch ausgestrahlten Elektronen entspricht. Deshalb ist auch dieses Ventil für die Starkstromtechnik nicht verwendbar.

b) *Die glühelektrischen Ventile, Wehneltrohr, Vakuumventil.* Eine wesentlich stärkere Strombelastung vertragen die glühelektrischen Ventile. Das wichtigste von ihnen ist das nach seinem Erfinder genannte Wehneltventilrohr. Dieses ist durch die Akkumulatorenfabrik A.-G. zu einem sehr leistungsfähigen Gleichrichter ausgebaut worden, der besonders von der Reichspost in steigendem Maße im Betriebe verwandt wird. Die Glühkathode besteht bei diesen Gleichrichtern aus einem schraubenförmig aufgewundenen Iridiumdraht, der mit einem Erdalkalioxyd geheimgehaltener Zusammensetzung bedeckt ist, das die sehr wertvolle Eigenschaft hat, bei der erforderlichen Glühtemperatur nur äußerst langsam zu verdampfen. Die Kathode wird durch einen besonderen Heizstrom, der von dem Transformator der Gleichrichteranordnung abgezweigt ist, auf Gelbglut erhitzt und gibt dann schon bei geringem Spannungsgefälle große Mengen von Elektronen ab. Die Anoden bestehen aus Eisen. Die Füllung ist für die zum Anschluß an 110 oder 220 Volt Wechselspannung eingerichtete Niederspannungstype Argon von 1 bis einigen Millimetern Druck, für die Hochspannungstype auch Neon von noch geringerem Druck.

Der Vorzug der Wehneltgleichrichter besteht darin, daß sie schon bei den geringsten Strömen wirksam sind, während die Quecksilberdampfgleichrichter unterhalb einer Mindeststromstärke von 2—3 Amp., die Argonalgleichrichter unterhalb von 0,15 Amp. erlöschen.

Die Niederspannungstype ist für Gleichstromstärken von 0 bis 3, 6, 10, 20 Amp. eingerichtet und liefert je nach dem Übersetzungsverhältnis des Transformators 35, 80 oder 110 Volt. Die Hochspannungstype liefert 1 Amp. bei 3000 Volt.

Die Lebensdauer der Wehneltgleichrichter ist durch das langsame Verschwinden der Gasfüllung während des Betriebes begrenzt. Sie beträgt bei der Niederspannungstype 800 und bei der Hochspannungstype 200 Betriebsstunden.

c) *Glimmlichtventile.* Durch ein verdünntes Gas vermag so lange kein selbständiger Strom zu fließen, als nicht eine ganz bestimmte Spannung an der Kathode, der sogenannte normale Kathodenfall, erreicht ist. Dieser ist unabhängig vom Gasdruck und nur durch die Art des Gases und das Material der Kathode bedingt und auch von der Stromstärke unabhängig, so lange diese nicht so groß ist, daß die Entladung die gesamte Kathodenoberfläche bedeckt. Zur angenäherten Ermittelung des normalen Kathodenfalles V_n an der reinen Oberfläche irgendeines Metalles in irgendeinem Gase läßt sich die Formel

$$V_n = 35{,}5\,\varepsilon_h + (0{,}313\,M + 5{,}0)\,V_i \cdot \alpha \tag{1}$$

benutzen. In dieser bedeutet ε_h das sogenannte elektrochemische Normalpotential des Kathodenmetalles, M das Atomgewicht des Gases, V_i seine Ionisierungsspannung, α einen Koeffizienten, der die Stoß-

verluste in mehratomigen Gasen berücksichtigt. In allen einatomigen Gasen (Edelgasen und Metallgasen) ist $\alpha = 1$. Die Formel gilt ohne weiteres nur für Metalle, bei denen $\varepsilon_h < 0$ ist. Bei elektronegativen Metallen ($\varepsilon_h > 0$) ist $\varepsilon_h = 0$ zu setzen.

Eine andere ähnliche, ohne Einschränkung gültige Formel ist

$$V_n = 44{,}4\, \varphi_a + (0{,}313\, M + 5{,}0)\, V_i \cdot \alpha - 177{,}6\,, \tag{2}$$

dabei ist φ_a die Ablösearbeit der Elektronen aus den Metallen.

In Tabelle I sind ε_h und φ_a für eine Anzahl Kathodenmetalle in Tabelle II V_i und α für eine Anzahl Gase zusammengestellt.

Tabelle I.

Elektrochemisches Normalpotential ε_h und Ablösearbeit der Elektronen φ_a.

Metall	ε_h	φ_a	Metall	ε_h	φ_a
Li	− 3,02 Volt	2,35 Volt	*Fe*	− 0,43 Volt	3,7 Volt
Na	− 2,72 „	1,82 „	*Cu*	+ 0,34 „	4,0 „
K	− 2,92 „	—	*Ag*	+ 0,80 „	4,1 „
Ca	− 2,50 „	—	*C*	—	4,1 „
Mg	− 1,55 „	2,70 „	*A*	+ 0,90 „	4,4 „
Al	− 1,28 „	3,00 „	*An*	+ 1,5 „	—
Zn	− 0,76 „	3,4 „	*W*	—	4,52 „

Tabelle II.

Ionisierungsspannung V_i und Stoßverlustkoeffizient α.

	V_i	α		V_i	α
H	17,2	3,4	*Zn*	9,35	1
He	25,4	1	*Br*	10,0	1,56
N	17,0	1,71	*Rb*	4,16	1
O	14,0	2,97	*Cd*	8,96	1
Ne	21,0	1	*J*	10,1	1,05
Na	5,12	1	*Cs*	3,96	1
Cl	8,2	2,81	*Hg*	10,39	1
Ar	15,5	1	*Kr*	11—12	1
K	4,13	1	*Xe*	10—11	1

Hiernach erhält man mit Hilfe des normalen Kathodenfalles ein Ventil, wenn man 2 Elektroden aus verschiedenem Material einander gegenüber stellt, von denen das eine (z. B. Kalium) einen sehr niedrigen, das andere (z. B. Eisen) einen beträchtlich höheren normalen Kathodenfall besitzt. Bleibt die gleichzurichtende Spannung unter dem Werte des höheren Kathodenfalles (+ Anodenfall + Fall in der Gasstrecke, die beide relativ gering sind), so vermag nur in der einen Richtung Strom zu fließen.

Läßt man die Stromstärke weiter ansteigen, bis die ganze Kathode bedeckt ist und die Entladung sich nicht weiter ausbreiten kann, so beginnt der Kathodenfall zu steigen. Man nennt ihn nunmehr anomalen Kathodenfall. Der anomale Kathodenfall V_a ist mit der anomalen Stromdichte J_a durch die Gleichung verknüpft

$$V_a = C\sqrt[4]{\frac{J_a}{p^2}}, \tag{3}$$

wo p der Gasdruck in mm Hg ist.

Die Konstante C hängt vom Kathodenmetall und vom Gase ab. Wird als Kathodenmetall Platin verwandt, so ergeben sich für C folgende Werte:

	C		C
He	0,332	N	0,787
Ne	0,367	H	0,448
Ar	0,613	O	0,860.

Natürlich gilt Gleichung (3) nur für $V_a > V_n$ und $J_a > J_n$. Auch auf diese Gleichung läßt sich ein Ventil gründen. Stellt man nämlich 2 Elektroden aus gleichem Material einander gegenüber, von denen die eine eine sehr große, die andere eine sehr kleine Oberfläche hat, so wird bei gleicher Spannung in der einen Richtung eine sehr große, in der anderen Richtung eine sehr geringe Stromstärke hindurchgelassen.

Bei den Glimmlichtgleichrichtern, die von der Fa. Jul. Pintsch A.-G., Berlin, sowie von der Osram-G. m. b. H., Berlin, hergestellt werden, sind beide Verfahren miteinander kombiniert. Die Gleichrichter haben eine glühlampenähnliche Gestalt, sind mit einer Normal-Edison-Fassung versehen und enthalten Neongas von verringertem Druck. Die Kathode besteht bei den Gleichrichtern für 220 Volt Wechselspannung aus einem großen zylindrischen Blech aus reinem Eisen. Für 110 Volt wird dieses Blech innen mit einer bei Zimmertemperatur flüssigen Kalium-Natrium-Legierung überzogen. Die Anode ist ein dünner Eisendraht in der Achse des Zylinders, der soweit mit einer isolierenden Schutzhülle aus Porzellan bekleidet ist, daß nur seine Spitze in der Mitte des Zylinders für die Entladung freibleibt. Die Gleichrichter werden für Stromstärken bis 0,2 Amp. hergestellt.

Die Herstellung von Gefäßen für größere Ströme stößt auf Schwierigkeiten, da die Abmessungen zu groß werden. Allerdings liegt auch kein Bedürfnis dafür vor, denn der Wirkungsgrad der Glimmlichtgleichrichter ist recht gering, da ja der größere Teil der verfügbaren Spannung in ihnen verbraucht wird. Bei der Verwendung eines Apparates in der Technik kommt es aber nicht auf den Wirkungsgrad allein, sondern auf die Wirtschaftlichkeit des Apparates an, die sich aus der Summe der Energiekosten und der Kosten für Verzinsung und Amortisation des Anschaffungspreises ergibt. Nun sind die Energiekosten bei einem

Apparat für sehr kleine Energien im Vergleich zu den anderen Kosten so gering, daß ein billiger Apparat von geringem Wirkungsgrad wirtschaftlicher ist als ein anderer, der einen wesentlich höheren Wirkungsgrad besitzt, dafür aber erheblich teurer ist. Je größer jedoch die von dem Apparat gleichgerichtete Energie wird, eine um so größere Rolle spielt der Wirkungsgrad.

d) *Lichtbogenventile.* Im Gebiete des anomalen Kathodenfalles befindet sich die Stromdichte im stabilen Gleichgewicht, da mit der Stromdichte die Spannung steigt. Von der im Kathodenfall verbrauchten Energie wird der größere Teil an die Kathode abgegeben und erhitzt diese. Diese Temperatursteigerung der Kathode bewirkt anfänglich ein weiteres Wachsen des anomalen Kathodenfalles. Mit zunehmender Temperatur aber verzögert sich die Zunahme des Kathodenfalles und erreicht schließlich ein Maximum, oberhalb dessen der Kathodenfall wieder abnimmt, weil die Kathode merkliche Mengen Elektronen glühelektrisch auszusenden beginnt. In diesem Augenblick wird die Strömung labil, sie zieht sich auf diejenige Stelle zusammen, an der die Elektronenemission zufällig am größten ist; infolgedessen konzentriert sich die Energie der Entladung auf diese Stelle und ruft an ihr eine sehr hohe Temperatur hervor. Diese bewirkt eine so starke Elektronenaussendung, daß der Kathodenfall von dem hohen Werte der Glimmentladung zu dem sehr geringen Betrage des Lichtbogenkathodenfalles abnehmen kann, denn das Labilwerden der Glimmentladung führt zum Umschlag in einen Lichtbogen.

Die Elektronenerzeugung durch den Kathodenfleck eines Lichtbogens ist die ergiebigste von allen. Demzufolge sind auch die Lichtbogenventile die wichtigsten. In den Quecksilbergroßgleichrichtern werden sie zum Gleichrichten von Strömen von mehr als 1000 A benutzt.

Solange die Quecksilbergleichrichter sich auf die Schaffung mäßiger Gleichspannungen und mäßiger Gleichstromstärken beschränkten und aus vollständig vakuumdichten Glasgefäßen bestanden, genügte eine oberflächliche Kenntnis der physikalischen Vorgänge in ihnen; seitdem jedoch in den Quecksilbergroßgleichrichtern immer höhere Spannungen und immer größere Stromstärken gleichgerichtet werden sollen, während andererseits eine völlige Vakuumdichtheit bei ihnen nicht zu erreichen ist, hat es sich als unbedingt erforderlich herausgestellt, die physikalischen Eigenschaften der Lichtbogenventile so vollständig wie möglich zu durchforschen. Diese Arbeit ist noch im Fluß, so daß hier endgültige Ergebnisse noch nicht geboten werden können. Immerhin liegen doch schon genügend Messungen vor, um eine ausführliche Behandlung des Gebietes zu rechtfertigen.

Daß ein gewöhnlicher elektrischer Lichtbogen unter Umständen eine ausgeprägte Ventilwirkung zeigt, ist schon seit langem bekannt. Ohne weiteres vorauszusehen war es nicht, denn beim gewöhnlichen Lichtbogen

wird nicht nur die Kathode, sondern auch die Anode so heiß, daß sie Elektronen in hinreichender Menge auszusenden vermag. Deshalb ist bei größeren Strömen und geringen Elektrodenabständen auch keine Ventilwirkung vorhanden. Sobald man jedoch zu Abständen von mehr als 4 mm übergeht und Ströme von etwa 5 A verwendet, indem man einer Kohleelektrode eine zweite Elektrode aus Metall gegenüberstellt, geht der Strom nur in der Richtung über, in der die Kohle Kathode ist. Die Ursache liegt in dem Zusammentreffen folgender Umstände:

1. Die Wärmeleitfähigkeit der Kohle ist sehr viel schlechter als die der Metalle.

2. Die Temperatur von etwa 3000° C, die für eine hinreichende Elektronenemission erforderlich ist, liegt unterhalb der Siedetemperatur der Kohle, aber weit oberhalb der Siedetemperatur der meisten Metalle. Infolgedessen stellt sich bei der Metallkathode im Kathodenfleck ein turbulenter Zustand her. Die Oberflächenteilchen, die durch den Aufprall der Kationen auf die hohe Temperatur kommen, werden in dem Augenblick, in dem sie die Temperatur erreichen, als kräftiger Dampfstrahl von der Kathode weggeschleudert. Infolgedessen verschwindet die hohe Temperatur zugleich mit dem Aufhören des Ionenaufpralles. Sobald also der Strom in einer Metallkathode auch nur den kürzesten Augenblick Null geworden, ist, kann er von neuem nur wieder auf dem Umwege über die sehr viel mehr Spannung verbrauchende Glimmentladung entstehen. Bei der Kohle dagegen bleibt über eine halbe Periode hinaus immerhin so viel von der Temperatur übrig, daß der Strom, wenn auch im ersten Augenblick mit erhöhter Spannung, doch wieder einsetzen kann.

Jeder Metallkohlebogen läßt sich also als Ventil verwenden. Der entscheidende Fortschritt, der durch die Verwendung des Quecksilbervakuumlichtbogens herbeigeführt wurde, liegt darin, daß erstens das Quecksilber als flüssiges Metall, nachdem es verdampft und an den Gefäßwänden niedergeschlagen ist, immer wieder zur unten angeordneten Kathode zurückrinnt, so daß kein Materialverlust stattfindet, zweitens der Spannungsverlust im reinen Quecksilberdampf sehr gering ist, drittens infolgedessen die Anode von der Kathode genügend weit entfernt werden kann, so daß sie von der Strahlung nicht mehr getroffen wird, viertens die Anode bei einem Vakuumlichtbogen verhätnismäßig kalt bleibt. Die an ein Ventil zu stellenden Forderungen: geringer Spannungsverlust in der Flußrichtung, geringer Strom in der Sperrichtung, hohe Rückzündungsgrenze in der Sperrichtung, sind beim Quecksilbergleichrichter weitgehend erfüllt. Zur Beschreibung teilt man die für das Verhalten der Lichtbogenventile maßgebenden Erscheinungen zweckmäßig in 6 Gruppen ein:

I. Flußrichtung oder Lichtbogenrichtung;

II. Sperrichtung oder Glimmstromrichtung;

Ia. *Kathode des Lichtbogens.*

Der Kathodenfall des Quecksilberlichtbogens ist nach *Stark* von der Stromstärke und dem Quecksilberdampfdruck unabhängig und beträgt 5,27 ± 0,09 V. An der Kathode finden folgende Arten von Energieverbrauch statt:

1. Wärmeleitung aus dem Kathodenfleck in das Quecksilber der Kathode;
2. Strahlung des Kathodenfleckes;
3. Verdampfungswärme des verdampfenden Quecksilbers.

Die von dem wild auf der Oberfläche des Quecksilbers umherirrenden kleinen, weißglühenden Kathodenfleck an die Kathode abgegebene Energie beträgt 2,68 Wattsekunden pro Ampère und Sekunde. Der Querschnitt des Kathodenfleckes beträgt $2{,}53 \cdot 10^{-4}$ cm²/A, die Stromdichte im Fleck demnach 4000 A/cm², ist also außerordentlich hoch. Die Strahlung des Kathodenfleckes ist bisher nicht gemessen worden, sie spielt wegen der geringen Größe des Fleckes keine wesentliche Rolle. Wird die Temperatur des Fleckes zu 2000° C angenommen, so errechnet sich eine Strahlung von 0,0366 W/A. Infolge der hohen Temperatur des Fleckes verdampft das Quecksilber sehr lebhaft. Die in einer Sekunde verdampfende Menge beträgt $2{,}08 \cdot 10^{-3}$ g pro Amp. Um diese Menge zu verdampfen, ist eine Energiezufuhr von 2,20 W in der Sekunde erforderlich.

Nimmt man an, daß an der Kathode fast die gesamte Strahlung durch positive Ionen gebildet wird, die auf die Kathode zufliegen, so ist die an die Kathode abgegebene Energie pro Ampère = 5,27 W.

Nach vorstehenden Angaben sind an der Kathode gefunden:

a) Wärmeableitung in das Kathodenquecksilber	2,68 W,
b) Strahlung (2000° C)	0,04 „
c) Verdampfungswärme des Quecksilbers	2,20 „
	Sa. 4,92 W.

Es findet sich also fast die gesamte durch den Kathodenfall erzeugte Energie im Kathodenfleck wieder. Daraus folgt, daß in der Tat der überwiegende Teil des Stromes an der Kathode durch Kationen transportiert wird, die auf die Kathode zufliegen.

Ib. *Die Vorgänge in der Lichtbogengasstrecke.*

In der Gasstrecke des Lichtbogens strömen freie Elektronen nach der Anode, freie Kationen nach der Kathode hin, in der Volumeneinheit sind von beiden praktisch gleich viel vorhanden. Infolge der außerordentlich geringen Geschwindigkeit der Kationen, im Vergleich zu der der Elektronen kommen für den Stromtransport praktisch nur die letzteren in Frage.

Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß der Quecksilberdampfdruck von der Temperatur und diese wiederum von der Belastung

abhängt. Der Quecksilberdampfdruck eines Gleichrichtergefäßes läßt sich nur mit Hilfe des Satzes ableiten, daß überall da, wo sich Quecksilber kondensiert, der Dampfdruck gleich dem der Kondensationstemperatur zugehörigen Sättigungsdruck des Quecksilbers ist.

Versuche über die Temperaturverteilung in einem Glasgleichrichter für 100 Amp. haben ergeben, daß die in der Nähe der Kathode gelegenen Teile am heißesten werden. Die Anodenarme sind etwas weniger heiß. Die Kondensation des Quecksilbers beginnt bei 100° C und einem Druck von 0,28 mm schon ziemlich weit unten im Gefäß. Im oberen Teil findet sie bei abnehmender Temperatur und abnehmendem Druck bis herunter zu einem Druck von 14 μ statt. Die Geschwindigkeit, mit der das verdampfende Quecksilber in die Kühlkammer hineinströmt, berechnet sich bei voller Belastung des Gleichrichters zu 10^3 cm/sec. Derartige Dampfstrahlen üben eine stark saugende Wirkung auf alle Fremdgase und Suspensionen aus und pressen diese im oberen Teile der Kühlkammer zusammen, soweit nicht durch den emporschießenden Kathodendampfstrahl verursachte heftige Wirbelbewegungen wieder alles durcheinandermischen.

Ähnlich wirken die schwächeren Dampfstrahlen, die durch die Kondensation des Quecksilbers in den Anodenarmen entstehen, und deren Wirkung trotz ihrer geringen Geschwindigkeit verhältnismäßig groß ist, da sie in den langen, engen Armen strömen. Sie sammeln die Fremdgase und Staubteilchen in der Nähe der Anoden an. Hiernach kann also von einem einheitlichen Dampfdrucke in den Quecksilbergleichrichtern schon bei Belastung mit Gleichstrom keine Rede sein. Von einem einigermaßen gleichmäßigen Druck kann nur in den Anodenarmen gesprochen werden, weil in diesen die Kondensation gering ist.

Die Temperatur in der positiven Lichtsäule etwa mit Hilfe hineingebrachter Körper messen zu wollen, ist aussichtslos. Bei der außerordentlich geringen Wärmekapazität des verdünnten Quecksilberdampfes und der großen Strahlungsverluste aller festen Körper bei höheren Temperaturen setzen feste Körper die Temperatur des Quecksilberdampfes soweit herab, daß sie nicht einmal der Größenordnung nach richtig bleibt. Die Temperatur in der positiven Lichtsäule läßt sich nur durch Rechnung finden, die sich auf die Wärmeleitfähigkeit des Quecksilberdampfes gründet. Diese ergibt, daß die Temperatur in der Achse der positiven Lichtsäule zwischen 1000° C bei kleinen Strömen und 10 000° C bei den größten vorkommenden Stromstärken liegt.

Infolge der äußerst geringen Wärmekapazität des Quecksilberdampfes folgen die Temperaturen den Stromschwankungen außerordentlich rasch, die Druckschwankungen dagegen bedeutend langsamer. Springt also in einem Anodenarm der Strom auf seinen vollen Wert, so folgt die Temperatur nahezu ohne Verzug, die Dichte aber nicht, so daß der Lichtbogen im ersten Augenblick in dem vorstehend berechneten

Beispiel in Dampf der zehnfachen Dichte, also auch des zehnfachen Druckes des normalen, brennt. Sogleich setzt jedoch ein heftiger Dampfstrahl ein, der den überschüssigen Dampf aus dem Anodenarm hinausbläst und den Dampfdruck auf den in der Umgebung der Anodenarme herrschenden Wert bringt. Sobald der Strom aufhört, verschwindet die hohe Temperatur wieder praktisch momentan, so daß Dichte und Druck auf ein Zehntel ihres vorherigen Wertes sinken, und ein Dampfstrahl in den Anodenarm hineinstößt, dessen Geschwindigkeit zwar etwas geringer als die des herausstoßenden Dampfstrahles, aber immer noch sehr groß ist. Etwa noch vorhandene Ionen, Fremdgase und suspendierte Staubteilchen werden durch diesen Dampfstrahl heftig gegen die Anode geschleudert.

Diese heftigen, in den Anodenarmen hin und her vibrierenden Quecksilberdampfstrahlen sind um so stärker, je höher die Temperatur der Lichtsäule ist, und dauern in jeder Phase um so länger an, je länger die Anodenarme sind.

Wenn die Gefäßwände soweit entfernt sind, daß sie die Erscheinungen nicht mehr stören, ist der Lichtbogen in reinem Quecksilberdampf bei geringem Druck, abgesehen vom Kathodenfleck und einer hellen Zone um die Anode, vollkommen lichtlos, der Spannungsverlust in einer 25 cm langen Gasstrecke 3,4 Volt. Mit steigendem Druck steigt die Spannung. Wenn sie 6 Volt überschreitet, beginnt der Lichtbogen von der Anode her leuchtend zu werden; bei 4 mm Druck und 11 Volt Spannungsverlust ist das Leuchten bis zur Kathode vorgedrungen.

Werden dem Lichtbogen Fremdgase zugesetzt, so steigt der Spannungsverlust um so mehr, a) je mehr das Wärmeleitvermögen des Fremdgases das des Quecksilberdampfes übersteigt, b) je größer der Energieverlust der Elektronen beim Zusammenstoß mit den Molekülen des Fremdgases ist. Die Reihenfolge der Gase in bezug auf den Spannungsverlust ist folgende: Hg, Ar, CO_2, NH_3, N, H, O, SO_2.

Je größer der Energieverlust der Elektronen beim Zusammenstoß mit den Molekülen des Fremdgases ist, um so größer ist der Spannungsverlust, bei dem der Lichtbogen zu leuchten beginnt. Beispielsweise ist der Lichtbogen in O bei 60 Volt Spannungsverlust in der Gasstrecke noch vollständig lichtlos.

Die Spannungszunahme infolge des Zusatzes von Fremdgasen bewirkt eine Temperatursteigerung im Gefäß, diese wiederum eine Zunahme des Quecksilberdampfdruckes. Bei einer bestimmten kritischen Gasdichte und Stromstärke treiben sich Spannung, Temperatur und Quecksilberdampfdruck gegenseitig beschleunigt in die Höhe, so daß die Spannung „wegläuft", bis der Lichtbogen entweder erlischt oder in eine weißleuchtende Form umschlägt, die nur wenig Spannung verbraucht. Dieses „Weglaufen" findet bei um so geringerer Fremdgasmenge statt, je höher die Stromdichte ist.

Die Fremdgase haben aber noch eine weitere, sehr unangenehme Wirkung. Es verbindet sich nämlich im Quecksilberlichtbogen der Sauerstoff der eingedrungenen Luft mit dem Eisen der Anode zu Eisenoxyd. Dieses wird zerstäubt und bildet mit dem Quecksilber eine klebrige, leitende Schmiere, die die Wände und auch die isolierenden Teile des Gefäßes überzieht. Eine noch schlimmere Schmiere bildet das Quecksilber mit Stickstoff und Kohlenstoff, der etwa als Staub oder auch aus dem Eisen der Gefäßwände heraus in das Gefäß gelangt.

Sobald nun diese Schmiere in einem Großgleichrichter etwa den Isolator zwischen Kathode und Metallgehäuse mit einer leitenden Brücke überzieht, wird es dem Kathodenfleck des Lichtbogens möglich, über diese Brücke hinüber zum Gehäuse zu wandern und auf diesem fortirrend, bis in die nächste Nähe der Anode zu gelangen. Der Strom fließt dann vom Kathodenfleck durch das Gehäuse und über die leitende Brücke zur Kathode. Dadurch wird die leitende Brücke erwärmt und wieder zerstört. Erfolgt diese Zerstörung, ehe der Kathodenfleck in gefährliche Nähe der Anode gekommen ist, so erlischt er wieder auf dem Gehäuse, im andern Falle erfolgt jedoch eine Rückzündung.

Solange es also nicht möglich ist, bei den Großgleichrichtern Fremgase vollständig fernzuhalten, muß man wenigstens bestrebt sein, die Bildung leitender Brücken möglichst zu erschweren, indem man die isolierende Schicht zwischen Kathode und Gehäuse möglichst lang und schwer überbrückbar macht. Gleichzeitig empfiehlt es sich, die Anode durch umhüllende isolierende Schirme von der nahen Gehäusewand weiter abzutrennen. Beide Maßnahmen haben jedoch die unangenehme Folge, die Zündspannung in die Höhe zu treiben. Gelangt nun Luft in den Gleichrichter, wodurch eine weitere beträchtliche Erhöhung der Zündspannung bewirkt wird, so kann es vorkommen, daß der Gleichrichter erlischt und zunächst nicht wieder zünden will.

1c. *Die Anode des Quecksilberlichtbogens.*

Die Ionisierungsspannung des unangeregten Quecksilberatoms ist 10,4 Volt, die Ionisierungsspannung des angeregten Atoms oder Moleküls liegt um so niedriger, je stärker es angeregt ist. Die Anregung kann sowohl durch Elektronenstoß als auch durch Aufnahme von Quanten durch Resonanzstrahlung erfolgen. Die unterste Anregungsstufe entspricht 4,68 Volt Spannung. Solange die Elektronen die entsprechende Geschwindigkeit nicht erreicht haben, ist keine Anregung und infolgedessen auch keine Ionisierung möglich. Bei hinreichender Intensität der Anregung beginnt jedoch die Ionisierung schon wenig über 4,68 Volt.

Angenommen, an der Anode wäre in einem gegebenen Augenblick die Ionisierung ebenso gering wie in der positiven Lichtsäule, d. h. praktisch zu vernachlässigen. Dann würden die vorhandenen positiven Ionen von der Anode wegwandern und es würde, da nur noch negative

Elektronen in der Nähe der Anode vorhanden wären, eine Zone negativer Raumladung entstehen. Die Dicke dieser Zone und der Betrag der Raumladung würde so lange zunehmen, bis durch Stoßionisation in der Zone ebensoviel positive Ionen gebildet würden wie in der positiven Lichtsäule gebraucht werden, d. h. nach Schottkys Annahme für je 400 auf die Anode auftreffende Elektronen je ein positives Ion.

Der Anodenfall ist also derjenige durch negative Raumladung hervorgerufene Spannungsabfall, der die Bildung der erforderlichen Anzahl positiver Ionen in der Raumladung ermöglicht.

Er nimmt bei steigendem Dampfdruck an Graphitanoden von etwa 18 Volt bei sehr geringem Dampfdruck bis auf etwa 4,8 Volt bei einem Dampfdruck von 220 μ ab und bleibt bei weiterem Steigen des Dampfdruckes konstant. Solange der Anodenfall noch oberhalb des Mindestwertes von etwa 4,8 Volt ist, wird er wesentlich durch die Intensität der Resonanzstrahlung des Quecksilbers bedingt. Er ist um so niedriger, je intensiver diese Strahlung ist. Infolgedessen hängt er auch von der Form der Anode ab. Konkave Anodenform begünstigt die Konzentration der Resonanzstrahlung und erniedrigt den Anodenfall, konvexe wirkt umgekehrt. Am niedrigsten wird der Anodenfall, wenn in der Anode eine Bohrung hinreichenden Durchmessers ist, in die der Strom fast vollständig hineingeht, am höchsten ist er an einer kugelförmigen Anode.

Daß das Material der Anode den Anodenfall beeinflußt, ist wahrscheinlich, aber nicht sicher; von der Stromstärke und der Temperatur der Anode ist der Anodenfall unabhängig, solange der Dampfdruck konstant bleibt.

2a. *Die Kathode der Glimmentladung in der Sperrichtung.*

Die Vorgänge an der Kathode der Sperrichtung, der sogenannten „Anode" des Gleichrichters, sind bei höheren Spannungen von größter Wichtigkeit, denn der Verwendbarkeit des Gleichrichters zum Gleichrichten hoher Spannungen wird dadurch ziemlich früh eine Grenze gesetzt, daß sich der über die Kathode gleichmäßig verteilte Glimmstrom bei einer bestimmten Spannung in den punktförmig auf der Kathode aufsitzenden Lichtbogenstrom zusammenzieht. Die hohe Spannung des anomalen Kathodenfalles sinkt auf wenige Volt, der Strom schwillt gewaltig an, der Gleichrichter ist auch in der Sperrichtung durchlässig geworden und wirkt nun fast wie ein Kurzschluß. Die gefürchtete Rückzündung ist eingetreten. Die Zukunft des Quecksilbergleichrichters hängt davon ab, wie weit es gelingt, dieser Rückzündung Herr zu werden und sie mit Sicherheit bis zu höheren Spannungen hinaufzudrücken.

In reinem Quecksilber ist der normale Kathodenfall an einer vollständig entgasten Eisenkathode 530 Volt, also viel höher als bei allen

andern Gasen, eine Tatsache, die für die Rückzündung sehr günstig ist. Hierzu kommt, daß die Stromstärke im Gebiet des anomalen Kathodenfalles nur sehr langsam mit der Spannung steigt. Nun ist es nicht schwierig, bei einem Glasgleichrichter, der mit aller Sorgfalt entgast ist, den Druck durch Kühlung unter 100 μ, ja, bei geringer Belastung sogar bis auf 20 μ herunter zu drücken.

Wie hoch unter derartig vollständig sauberen Verhältnissen die obere Rückzündungsgrenze liegt, ist noch nicht sicher festgestellt. Immerhin ist es Leblanc gelungen, mit einem Glasgleichrichter bei guter Kühlung Wechselspannungen von 20 000 Volt gleichzurichten. Der Zusatz von Fremdgasen zu Quecksilberdampf wirkt in doppelter Weise. Erstens erhöht er den Gesamtdruck und vergrößert schon durch den Glimmstrom, zweitens nähert sich der Glimmstrom um so mehr dem dem reinen Fremdgase zukommenden Betrage, je größer dessen Partialdruck ist.

Mit zunehmender Temperatur der Glimmkathode steigt sowohl der normale als auch der anomale Kathodenfall bis zur hellen Rotglut der Kathode nicht unbeträchtlich an. Für den anomalen Kathodenfall erklärt sich diese Erscheinung daraus, daß auch das Gas, das an die Kathode grenzt, erhitzt wird, so daß seine Dichte abnimmt. Infolge dieser Erscheinung verträgt im Gleichrichterbetrieb eine glühende Anode eine viel höhere Rückspannung als eine kalte.

Dieses Verhalten hat noch einen anderen Grund. Mit der hohen Temperatur der Kathode ist ein hoher Quecksilberdampfdruck verbunden, demgegenüber der Einfluß der stets vorhandenen Fremdgase verschwindet. Bei kalter Anode dagegen und sehr geringem Quecksilberdampfdruck überwiegen die Fremdgase und setzen die Rückzündungsspannung herab.

Wird die Temperatur der Kathode bis zur hellen Weißglut gesteigert, so bricht die hohe Feldstärke zusammen und die Glimmentladung schlägt in die Lichtbogenentladung um. Die Einzelheiten dieses Vorganges sind jedoch noch nicht erforscht.

Das Umschlagen in die Lichtbogenentladung wird durch Verunreinigungen auf der Kathode außerordentlich erleichtert, wenn diese, wie z. B. Alkali- oder Erdalkalisalze, die Kathode zu einer Wehneltkathode machen. Sind solche Verunreinigungen vorhanden, so ist die kalte Kathode rückzündungssicherer als die auf Rotglut befindliche, bei der die Wehnelt-Elektronenemission schon merklich zu werden beginnt.

Auch hier zeigt sich wieder, wie verwickelt die Erscheinungen im Quecksilbergleichrichter sind, wie durch kleine, kaum beachtete Verunreinigungen die Verhältnisse vollständig auf den Kopf gestellt werden können. Es ist deshalb peinlichste Sauberkeit beim Zusammensetzen der Gleichrichter für ihre Betriebssicherheit ebenso wichtig wie das Fernhalten von Fremdgasen. Ein wenig Handschweiß auf einer Anode reicht hin, um Rückzündungen herbeizuführen.

Die Erscheinungen in der Gasstrecke und an der Anode der Glimmentladung sind ohne Belang.

Unter einem Quecksilberdampfgleichrichter versteht man in der Technik nicht den eigentlichen Gleichrichter allein, sondern die vollständige, zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom dienende Apparatur, die sich aus dem eigentlichen Gleichrichtergefäß, einem Transformator, Drosselspulen, Meßinstrumenten, Sicherungen usw. zusammensetzt.

Der Bau der Quecksilberdampfgleichrichter hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Sowohl Glasgleichrichter als auch Großgleichrichter werden zurzeit von einer größeren Anzahl deutscher Firmen hergestellt.

Drei Fortschritte waren es vor allem, welche umwälzend gewirkt haben: Die künstliche Kühlung, neue Verfahren der Stromdurchführung und die Beherrschung der Rückzündung.

Die künstliche Kühlung der Gleichrichter erzielt man dadurch, daß man unter dem Gleichrichtergefäß einen elektrischen Ventilator anordnet, der zugleich mit dem Gleichrichter eingeschaltet wird und einen kräftigen Luftstrom gegen ihn bläst. Die Abb. 4 läßt erkennen, wie diese Kühlung auf den Gleichrichter wirkt. Die Kurve 1 gibt den Verlauf der Charakteristik eines Gleichrichters ohne Kühlung. Sie zeigt, daß die Spannung mit steigender Stromstärke zunächst wie bei allen Lichtbögen fällt, dann aber umbiegt und von etwa 50 A. stark ansteigt. Der Grund dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß die mit der Strombelastung steigende Temperatur des Gleichrichters den Dampfdruck des Quecksilbers in die Höhe treibt und dadurch der Widerstand der Dampfstrecke stark ansteigt. Damit steigen alsbald auch die Verluste im Gleichrichter, damit wieder die Erwärmung und der Druck usw. im circulus vitosus, so daß bei 40 A die Grenze der Belastung des untersuchten Gleichrichters gegeben sein dürfte. Die Kurve 2 zeigt demgegenüber die Charakteristik desselben Gleichrichters nach Einschalten der künstlichen Kühlung. Man sieht leicht, daß sich die Kurve 2 aus der Kurve 1 ergibt, wenn man die Abszissen der letzteren ungefähr mit 3 multipliziert (die Knicke in den Kurven dürften übrigens nicht reell, sondern durch die Art der Aufnahme vorgetäuscht sein),

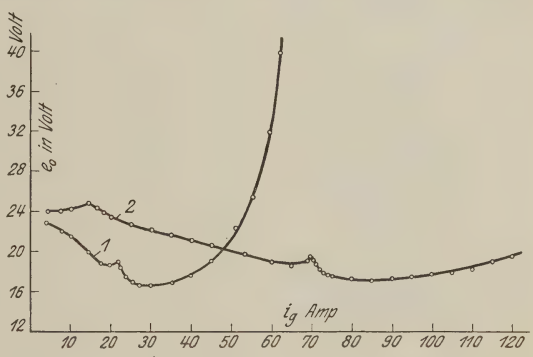


Abb. 4.

Kurve 2 zeigt, daß unterhalb 50 A die Kühlung den Spannungsabfall im Gleichrichter erhöht. Man wendet sie deshalb erst oberhalb dieser Belastung an.

Die Belastbarkeit mit der dreifachen Stromstärke infolge der künstlichen Kühlung bezieht sich jedoch nur auf das Gleichrichtergefäß. Die Stromeinführungen werden durch die Kühlung kaum getroffen, da sie im Innern des Gefäßes liegen und müssen deshalb auch der höheren Stromstärke entsprechend bemessen werden.

Der zweite Fortschritt, die luftdichte Einführung großer Stromstärken in die Gleichrichtergefäße wurde auf zwei verschiedenen Wegen erzielt. Anfangs hatte man sich, wie bereits erwähnt, bemüht, dadurch zum Ziele zu kommen, daß man mehrere dünne Platindrähte parallel in das Glas einschmolz. Es erwies sich aber als sehr schwierig, die Widerstände der verwandten sehr kurzen Platindrahtstücke hinreichend gleich zu machen, was um so störender ins Gewicht fiel, als sich erst durch den Mißerfolg, das Versagen der Einschmelzstelle, die ungleiche Belastung zeigte. Man war auf diesem Wege nicht über 50 A hinausgekommen. Dann wurde herausgefunden, daß sich Molybdän vorzüglich in ein Borosilikatglas, eine Art altes Jenaer Geräteglas, luftdicht einschmelzen läßt. Es gelang, Drähte bis zu 10 mm Dicke einzuschmelzen, die man mit Strömen bis zu 350 A belasten konnte. Lästig war hierbei allerdings die große Sprödigkeit des Molybdäns, die seine Bearbeitung erschwerte. Der General Electric Co. in Amerika ist es gelungen, sich dieses Verfahren patentieren zu lassen.

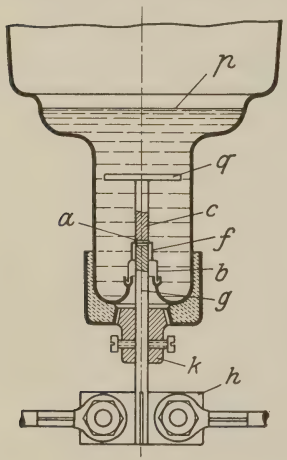


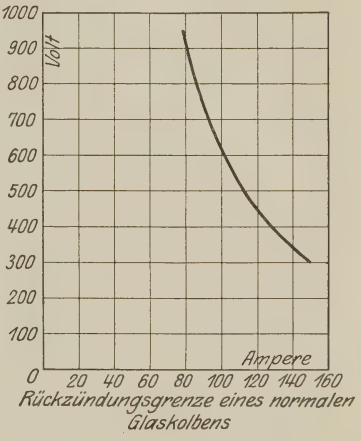
Abb. 5.

Das zweite Verfahren, größere Ströme luftdicht einzuführen, wird von der Gleichrichter G. m. b. H. angewandt. Bei diesem Verfahren ist der Größe der einzuführenden Ströme keine Grenze gesetzt. Die Abb. 5 die die Einschmelzung der Kathodenzuführung darstellt, möge zur Erläuterung des Verfahrens dienen. Dieses besteht darin, daß an die beiden Seiten des Bodens der dünnen Platinkappe *fb* die von außen und von der Kathode kommenden beiden Stromzuführungen *g* und *c* angeschweißt werden, während an den dünnen Rand der Kappe das Glasgefäß ringsum angeschmolzen wird. Durch die aufgesetzte Haube *k* wird die Einschmelzstelle mechanische entlastet. Die Abdichtung wird hier also zum Teil von den Wandungen der Platinkappe bewirkt. Die kritische Dichtungsstelle liegt an der Berührungsstelle des angeschmolzenen Glases mit dem Rand der Platinkappe. Da dieser sehr dünn und demnach sehr nachgiebig ist und die dem Boden der Platin-

kappe von den Stromzuführungen mitgeteilte Stromwärme auf dem Wege zum Rande der Kappe durch Strahlung größtenteils wieder abgegeben, der Rand der Kappe also nicht besonders warm wird, ist die Einschmelzstelle keinerlei besonderer Beanspruchung ausgesetzt, so daß sie vollkommen dicht hält.

Wenn die Gleichrichtergefäße auch bei höheren Spannungen rückzündungssicher sein sollen, ist es unbedingt erforderlich, sie während des Evakuierens nicht nur mit soviel Strom zu belasten, wie sie irgend vertragen, wobei die Anoden auf helle Rotglut kommen müssen, sondern es ist dringend erwünscht, sie gleichzeitig noch in einen bis 200° C brauchbaren Heizkasten zu setzen.

Immer wieder finden sich in der Praxis Glasgleichrichter, die anfangs ein vorzügliches Vakuum besitzen und imstande sind, 6000 Volt und mehr ohne Rückzündung gleichzurichten. Sobald sie aber einmal gründlich belastet worden sind, haben sich aus ihnen immer noch so viel Gase entwickelt, daß sie bereits bei 1000 Volt rückzünden.



Rückzündungsgrenze eines normalen Glaskolbens

Abb. 6.

Erst seitdem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt das Entgasen der Koben in der oben angeführten Weise mit größter Gründlichkeit durchgeführt wird, wurden Gleichrichter erhalten, die über 30 000 Betriebsstunden hinter sich haben und noch keine Anzeichen von Verschlechterung erkennen lassen. Es kann deshalb nicht dringend genug empfohlen werden, mit der Erhitzung und Belastung bei der Entgasung so weit zu, gehen, wie es die Haltbarkeit der Gleichrichterkolben irgend erlaubt.

Die folgende Abb. 6 gibt den Zusammenhang zwischen der Rückzündung und der Belastung eines Gleichrichters nach Messungen der AEG wieder. Sie zeigt, daß (in einem gasfreien Kolben) mit zunehmender Belastung die Rückzündungsspannung schnell abnimmt. Die Ursache hierfür liegt an dem mit der Belastung steigendem Quecksilberdampfdruck. Es müssen also die Abmessungen eines Kolbens bei gegebener Stromstärke um so größer sein, je höhere Spannungen er gleichrichten soll. Die Kurve der Abb. 6 gilt für langdauernde Einschaltung. Kurze Überlastungen, während deren sich der Gleichrichter noch nicht auf die hohe Temperatur einstellt, erniedrigen die Rückzündunssgrenze kaum. Ebenso schadet dem Gleichrichter ein plötzliches Einschalten der Vollast vom Leerlauf aus nichts.

Ein weiterer Fortschritt der letzten Jahre ist die Verbesserung der Hilfserregung. Die eingangs erwähnte einfachste Art der Zündung durch Schütteln des Gleichrichters mit der Hand ist für Betriebe, in denen elektrisch durchgebildete Fachleute fehlen, nicht geeignet. Man hat sie deshalb frühzeitig durch eine elektromagnetische Kippvorrichtung ersetzt, die beim Einschalten des Gleichstroms in Tätigkeit tritt und ihn so lange hin und her kippt, bis er gezündet hat. Da aber hierbei nicht stets sofort die richtige Stromrichtung getroffen wird, vergeht vom Einschalten bis zur Zündung öfter einige, wenn auch nur nach Bruchteilen von Minuten zählende Zeit. Diese Verzögerung, die bei Dauereinschaltung wie beispielsweise zur Akkumulatorenladung, gleichgültig ist, wirkt äußerst störend, wenn der Gleichrichter häufig ein- und ausgeschaltet werden muß. Sie kann sogar verhängnisvoll werden, wenn er durch momentanes Sinken des Stromes unter 3 A infolge von starken Belastungsschwankungen erloschen ist und nun der Zündprozeß gerade in dem Augenblick beginnt, in dem die Belastung zum Ausgleich der vorherigen Abnahme besonders groß sein muß. Für derartige Fälle muß der Gleichrichter unbedingt so eingerichtet sein, daß er sich selbst überhaupt nicht unterbricht und beim Einschalten momentan anspricht. Man erreichte dieses früher dadurch, daß man einen kleinen von einer besonderen Gleichstromquelle gespeisten zwischen einer eigenen Anode und der Gleichrichterkathode übergehenden Hilfslichtbogen vorsah. Die Gleichstromquelle erhöhte aber die Kosten und den Raumbedarf und komplizierte die Anlage, während der Energieverbrauch mindestens 200 W betrug.

Jetzt gibt man dem Gleichrichter eine viel einfachere und billigere Hilfserregung dadurch, daß man im Gleichrichtergefäß noch zwei besondere kleine Anoden anbringt. Diese werden an einen eigenen kleinen Transformator angeschlossen, dessen Mitte über eine Drosselspule besonderer Konstruktion mit der gemeinsamen Kathode des Gleichrichters verbunden ist. Mit anderen Worten, man baut in den großen Gleichrichter gewissermaßen einen kleinen Einphasengleichrichter ein und schließt ihn über eine Drosselspule kurz. Dieser kleine Gleichrichter brennt dauernd, so lange die Anlage in Betrieb ist, und verbraucht bei 4 A nur 100 W, was gegenüber einer Belastung des Hauptgleichrichters mit vielleicht 100 kW keine Rolle spielt.

Gleichrichter, bei denen es auf häufiges, sicheres Zünden nicht so sehr ankommt, werden nach wie vor durch Kippen gezündet, und zwar werden die in einem Kugellager drehbar gelagerten Glaskörper durch einen Elektromagneten automatisch gekippt. Das hat den doppelten Vorteil, daß der Kolben nicht durch ungeschicktes Kippen von Hand gefährdet werden kann und sich selbst sofort wieder in Betrieb kippt, wenn der Drehstrom nach einer Unterbrechung wieder eingeschaltet wird.

Ferner ist die Zündanode neuerdings wesentlich verbessert worden. Diese bestand früher aus einem mit Quecksilber gefüllten Glasansatz neben der Kathode. Durch das Kippen wurde das Quecksilber dieses Ansatzes mit dem der Kathode vorübergehend in Berührung gebracht. Bei der Unterbrechung der Berührung entstand ein Öffnungsfunke, der den Gleichrichter manchmal zum Anspringen brachte, manchmal jedoch auch nicht. Denn wenn man einen Quecksilberkontakt in einer Vakuumröhre öffnet, so wird der entstandene Lichtbogen in einem Bruchteil einer Wechselstromphase unterbrochen. Es ist also Zufall, wenn diese Unterbrechung gerade zu der Zeit erfolgt, zu der die richtige Stromrichtung fließt. Deshalb wurde die Quecksilberanode durch eine Graphitanode ersetzt. Bei dieser überdauert des Öffnungslichtbogen eine Periode, so daß die Zündung sehr viel sicherer geworden ist.

b) *Großgleichrichter.* Bei der Schaffung des Großgleichrichters waren außerordentliche Schwierigkeiten zu überwinden. Da es noch vor wenigen Jahren unmöglich war, Ströme von 500 A luftdicht in Glasgefäße einzuführen und Glasgefäße herzustellen, die eine Energieerzeugung von 10 kW in ihrem Innern ohne Schaden vertrugen, war man auf Metallgefäße angewiesen und es handelte sich darum, diese nicht nur vollkommen luftdicht abzuschließen, ohne ihre gelegentlich erforderliche Öffnung zu sehr zu erschweren, sondern auch darum, Elektroden für Ströme von 500 A isoliert und luftdicht in die Gefäße einzuführen. Dazu kommt noch, daß dieser ein hohes Vakuum verbürgende luftdichte Anschluß gerade im Betriebe trotz der entwickelten großen Wärmemengen und dadurch verursachten Erhitzung des Gefäßes erhalten bleiben muß. In Deutschland ist es zuerst den unermüdlichen Bemühungen des Ingenieurs Bela Schäfer bei der Firma Brown, Beveri & Cie. gelungen, die Schwierigkeiten zu überwinden und brauchbare Großgleichrichter zu schaffen. Anscheinend gleichzeitig wurde in Amerika der Großgleichrichter durch die General Electric Co. ausgebildet und dann in Deutschland von der AEG übernommen.

In den letzten Jahren sind zu diesen dann noch die Großgleichrichter der Siemens-Schuckertwerke getreten.

Bei unbenutztem längeren Stehen verliert der Großgleichrichter bisweilen allmählich sein Vakuum; hier liegt der Irrtum nahe, daß man dann den Gleichrichter durch Inbetriebnahme nur gründlich zu evakuieren brauche, um den Schaden zu beseitigen. Die in den Gleichrichter eindringende Luft wird nämlich ganz langsam im Laufe von Tagen von den Gefäßwänden, den Anoden, dem Quecksilber in großen Mengen aufgenommen. Wird dann vor der Inbetriebnahme eine Stunde gepumpt, so wird die Luft zwar sehr gründlich aus dem Gefäßraume, nicht aber aus den festen Körpern entfernt. Wird darauf der Gleichrichter in Betrieb gesetzt, so wird die absorbierte Luft von den erhitzten Körpern

plötzlich wieder abgegeben und das Vakuum verschlechtert sich in kürzester Zeit derartig, daß die gefährlichen Rückzündungen eintreten.

Deshalb darf es überhaupt nicht dazu kommen, daß sich das Vakuum eines Gleichrichters wesentlich verschlechtert, einerlei, ob er im Betrieb ist oder nicht. Besteht der Verdacht, daß eine Zeitlang ein schlechtes Vakuum bestanden hat, so muß der Gleichrichter eine Zeitlang vor der Inbetriebnahme unbedingt mit hoher Belastung und hoher Kühlwassertemperatur ausgeheizt werden, wenn Rückzündungen vermieden werden sollen. Wenn Gleichrichter als Reserve vorhanden sind, empfiehlt es sich, mit den Gleichrichtern in der Woche zwei bis dreimal zu wechseln. Geschieht dieses und wird sorgfältig darauf geachtet, daß das Vakuum stets einwandfrei ist, so ist die Betriebsbereitschaft eines Gleichrichters größer als die eines rotierenden Umformers, da bei ihm das Anlaufenlassen und das Synchronisieren wegfällt. Deshalb lassen sich die Gleichrichter auch, wenn sie erst einmal einreguliert sind, anstandslos parallel schalten. Die Überlastbarkeit der Gleichrichter ist sehr groß. Kurze Überlastung von 100 und mehr Prozent schaden ihm nichts.

Soll der Gleichrichter mit stark schwankender, sehr niedriger oder auch zeitweise aussetzender Belastung arbeiten, so erhält er Fremderzeugung. Diese darf jedoch nur verwendet werden, wenn keine längeren Betriebspausen als etwa eine halbe Stunde vorkommen, da beim Kaltwerden des Gleichrichters die bei der vorherigen starken Erhitzung ausgetriebenen Fremdgase den Quecksilberdampf prozentual stark übertreffen und infolgedessen zu Rückzündungen führen. Deshalb ist es bei längeren Betriebnahmen sicherer, eine kleine Nutzbelastung dauernd im Gleichrichter zu belassen, die gerade genügt, den erforderlichen Quecksilberdampf aufrecht zu erhalten. Nach längerem vollständigen Ausschalten ist es dringend zu empfehlen, vor dem Einschalten einige Zeit zu evakuieren, um die Fremdgase zu entfernen.

c) *Schaltungen für Quecksilberdampfgleichrichter.* Da die Wirkung der Gleichrichter auf Wechselstrom darin besteht, die Stromrichtung der einen Phase in die der andern umzuklappen ohne ihre Form (von einem konstanten Abzug von 20 Volt abgesehen) zu verändern, so entsteht durch die Gleichrichtung primär ein pulsierender Gleichstrom. Beim Einphasengleichrichter würde dieser Gleichstrom in jeder Periode zweimal auf 0 sinken, so daß ein Einphasengleichrichter ohne besondere Hilfsmittel nicht betriebsfähig ist. Aber auch bei Drehstromgleichrichtern ist aus den auf Seite 296 näher angeführten Gründen dringend erwünscht, die Pulsationen soweit wie irgend möglich zu dämpfen, infolgedessen wird in die Gleichstromleitung eine Glühlampe geschaltet.

Ein gut von Fremdgasen befreiter Gleichrichter ist in der Sperrrichtung bis zu ziemlich hohen Spannungen von der Größenordnung 10 000 Volt und darüber undurchlässig; infolgedessen werden irgendwo im Netz entstehende Wanderwellen an ihm zum Teil reflektiert, wobei

gefährliche Spannungserhöhungen vorkommen können. Auch der Gleichrichter selbst kann unter Umständen zur Entstehung von Überspannungen Veranlassung geben. Deshalb werden den Anodenarmen des Gleichrichters sowie der Drosselspule im Gleichstromkreis hochohmige Silitwiderstände parallel geschaltet. Silit ist für diesen Zweck hervorragend geeignet. Bei mäßigen Spannungen besitzt es einen hohen Widerstand. Sobald jedoch die Spannung stark ansteigt, nimmt sein Widerstand beträchtlich ab, um bei sinkender Spannung ohne weiteres wieder zu steigen.

Die Stromspannungscharakteristik eines Gleichrichters ist eine nahezu horizontale Gerade. Würde man also zwei Gleichrichter ohne besondere Hilfsspannung parallel schalten, so würde die Gefahr bestehen, daß sich die ganze Last auf den einen würfe und ihn über die zulässige Grenze hinaus belastete. Deshalb gibt man zur Parallelschaltung den Gleichrichtern eine leicht fallende Charakteristik, indem man den einzelnen Anodenzweigen Drosselspulen vorschaltet. Dieses bietet gleichzeitig den Vorteil, daß sich die Ströme der einzelnen Phasen überlappen und infolgedessen länger dauern, als $\frac{1}{n}$ Periode (n Phasenzahl). Das ermöglicht eine bessere Ausnutzung sowohl des Transformators als auch der Zuleitungen.

Die Regelung der Rückzündung erfolgt im allgemeinen entweder durch Anzapfung der Transformatorwicklungen oder durch einen besonderen Stufentransformator.

Bei der Konstruktion von Großgleichrichtern für hohe Stromstärken steht man vor einem unangenehmen Dilemma. Will man etwa 1000 A mit 3 Anoden gleichrichten, so muß jede Anode während eines Drittels jeder Periode 1000 A aufnehmen. Das führt zu sehr unbequemen Abmessungen der Anoden und bringt außerdem die Gefahr der Rückzündung mit sich. Man wird also bestrebt sein, die Zahl der Anoden zu vermehren, wobei der nächste Gedanke ist, mehrere Anoden parallel zu schalten. Dieses erweist sich jedoch als unpraktisch, denn parallel schalten lassen sich nur Elemente, die eine leicht fallende Charakteristik haben. Also muß man eine solche durch Vorschaltwiderstände oder Drosselspulen vor jeder Anode erzeugen, womit Verluste verknüpft sind. Einfacher ist es, zugleich mit der Zahl der Anoden die Zahl der Phasen zu vermehren. Bei 6 Phasen führt jede Anode nur während eines Sechstels jeder Periode Strom, und da der Spannungsverlust im Gleichrichter von der Stromstärke unabhängig ist, so ist die Erwärmung in jedem Anodenarm nur ein Sechstel der Erwärmung bei dauernder Einschaltung mit der gleichen Stromstärke. Anders verhält es sich aber mit der Erwärmung der Zuleitung und des Transformators. Ist die gleichgerichtete Stromstärke 1000 Amp. und sind 6 Phasen vorhanden, so führt jede Phase im Mittel $\frac{1000}{6}$ Amp. Die Erwärmung einer Leitung,

die 1000 Amp. während einer Sechstelperiode und während der übrigen Zeit den Strom 0 führt, ist aber sechsmal so groß, als diejenige einer Leitung, die dauernd $\frac{1000}{6}$ Amp. aufnimmt. Also müssen der Transformator und sämtliche Zuleitungen vom Transformator zu den Anoden so bemessen sein, als wenn in ihnen der mittlere Strom $i \cdot \sqrt{n}$ flösse, wobei n die Zahl der Phasen ist.

Schaltet man jedoch vor die Anoden Drosselspulen ein, so erreicht man außer dem Vorteil der fallenden Charakteristik den weiteren Vorteil, daß die Dauer jedes Stromes größer als die Dauer einer Phase, die Erwärmung der Zuleitungen und des Transformators also geringer wird als dem obigen Wert entspricht.

d) *Argonal-Gleichrichter.* Für den Kleinbetrieb hat der gewöhnliche Quecksilberdampfgleichrichter den Mangel, daß er erlischt sobald der Strom unter 2—3 Amp. sinkt und, wenn er erloschen ist, durch Kippen oder Schütteln wieder gezündet werden muß. Das angegebene Verfahren, ihn von der Belastung unabhängig bis zu den kleinsten Stromstärken hinab, dadurch betriebsfähig zu machen, daß in ihn zwei an einen besonderen kleinen Transformator angeschlossene Hilfsanoden eingebaut werden, die dauernd Strom führen, ist unökonomisch, da sich ihr Energieverbrauch kaum unter 100 Volt hinunterdrücken läßt. Glücklicherweise gibt es jedoch einen anderen, viel eleganteren Weg. Der normale Kathodenfall im Argon an Alkalikathoden ist etwa 70 Volt. Mit steigender Spannung steigt die Glimmstromstärke an der Kathode schnell an, bis zwischen 500 und 600 Volt mit Sicherheit der Umschlag in einen Lichtbogen zu erwarten ist. Es ist nicht nötig, daß die Kathode aus reinem Alkalimetall besteht, eine Quecksilberkathode, der einige Prozent Alkalimetall zugesetzt sind, erfüllt denselben Zweck. Infolge der leichten Zündbarkeit des Lichtbogens an dieser Kathode läßt sich ein nach diesen Prinzipien konstruierter Gleichrichter bis hinab zu 0,3 Amp. in Betrieb halten. Nach diesem Prinzip konstruierte Gleichrichter werden von den Deutschen Telephonwerken unter dem Namen „Argonal-Gleichrichter" in den Handel gebracht. Sie enthalten eine Quecksilberkathode mit so geringem Alkalizusatz, daß das Glas durch das Alkali noch nicht angegriffen wird, die üblichen Kohleanoden und eine Füllung von Argongas von sehr geringem Druck. Eine in einem besonderen Arme angebrachte Zündanode ist an eine besondere Spannungswicklung des Gleichrichtertransformators angeschlossen, die eine Spannung von 600 Volt liefert und infolgedessen in jeder Phase der Durchlässigkeit mit Sicherheit zündet. Sobald durch diese Zündung der Lichtbogen eingeleitet ist, schaltet ein Relais die Zündelektrode ab, um sie sofort wieder einzuschalten, sobald der Lichtbogen erlischt,. Der Spannungsverlust im Gleichrichter beträgt nach den Angaben der Firma 15 Volt bei den kleineren Typen. Die Lebensdauer der Gleichrichter ist

sehr groß und dürfte 10 000 Brennstunden erreichen. Naturgemäß ist der Gleichrichter zum Gleichrichten höherer Spannungen nicht verwendbar, denn infolge der Anwesenheit des Argons beträgt der normale Kathodenfall an den Kohleelektroden in der durchlässigen Richtung nur etwa 170 Volt und es ist zu erwarten, daß Rückzündung eintritt, wenn die Spannung an der Kathode auf schätzungsweise 1000 Volt steigt, so daß die Erzeugung von Gleichstrom von 500 Volt Spannung bereits bedenklich erscheint. Das Hauptanwendungsgebiet des Gleichrichters liegt vielmehr bei kleinen Strömen, wie sie für den Betrieb von Relais, Magneten, kleinen Motoren und kleineren elektrischen Bädern gebraucht werden. Dementsprechend werden die Gleichrichter von den Deutschen Telephonwerken für maximale Stromstärken von 3—6 Amp. und Gleichspannungen von 28—200 Volt gebaut. Neuerdings wendet sich die Firma jedoch auch der Herstellung größerer Typen zu und gibt in ihren Verzeichnissen bereits Argonalgleichrichter für Drehstrom bis 50 Amp. und 220 Volt Gleichspannung oder 12 Amp. und 440 Volt Gleichspannung an.

e) *Funkenventile.* Als letztes Verfahren, an der Grenze Metall—Gas eine Ventilwirkung zu erzeugen, ist die Funkenentladung zu erwähnen. Physikalisch charakterisiert sich ein Funke als ein fast momentaner Übergang einer Glimmentladung in einen Lichtbogen und unmittelbar darauf folgendes Erlöschen des Lichtbogens infolge von Erschöpfung der Energienachlieferung. Da die Glimmentladung bei einer bestimmten maximalen Feldstärke an der Kathode einsetzt und da diese an einer Spitze viel größer ist als an einer Platte, erhält man ein Ventil, wenn man eine Spitze und eine Platte bei Atmosphärendruck einander gegenüberstellt und mit Wechselstrom belastet. Um dieses Ventil wirksam zu machen, sind jedoch noch einige besondere Vorkehrungen nötig. Würde man nämlich die Entladung bis zum Lichtbogen fortschreiten lassen, so würde die hohe Temperatur des Lichtbogens das Ventil auch in der Sperrichtung durchlässig machen. Man vermeidet nach Wolcott und Erikson dieses dadurch, daß man einen Luftstrom von der Spitze zur Platte bläst.

Versuche, die von den genannten Forschern angestellt wurden, ergaben mit einem Gebläse von 5 cm Überdruck eine sehr saubere Gleichrichterwirkung bis zu den höchsten verwandten Wechselspannungen im Betrage von 350 000 Volt.

3. Die Grenze Metall — Elektrolyt.

Die Grenze Metall—Elektrolyt scheint eine außerordentliche Menge von Kombinationen zu ermöglichen. Ihre Ventilwirkung beruht darauf, daß jedes Anion oder Kation bei gegebener Konzentration des Elektrolyten zu seiner Abscheidung einer ganz bestimmten Spannung bedarf. Wird beispielsweise eine Zelle aus einer Kupferelektrode, einer Platinelektrode und saurer Kupfersulfatlösung hergestellt, so fließt in der

Richtung, für die das Kupfer Anode ist, schon bei der geringsten Spannung ein Strom durch die Zelle, während in der entgegengesetzten Richtung die Zersetzungsspannung des Wasserstoffes an der Platinelektrode im Betrage von 0,8 Volt erreicht sein muß, ehe Strom zu fließen vermag.

Dieses Beispiel offenbart aber auch sogleich die Mängel derartiger Kombinationen. Sobald ein Strom in der Richtung *Cu—Pt* geflossen ist, hat er Kupfer auf dem Platin niedergeschlagen. Dieses ist dadurch in eine Kupferelektrode verwandelt worden und der Strom vermag nunmehr auch in der entgegengesetzten Richtung ohne merkliche Mindestspannung zu fließen, bis das auf dem Platin niedergeschlagene Kupfer wieder gelöst ist. Infolgedessen ist diese Kombination als Ventil nicht brauchbar.

Offenbar lassen sich nur solche Kombinationen verwenden, bei denen das in der durchlässigen Richtung abgeschiedene Metall auf der Kathode nicht haften bleibt. Das hierzu geeignetste Material ist das Quecksilber, das von geeigneten Kathoden nahezu vollständig herabrinnt.

Wird also beispielsweise eine Zelle aus einer Quecksilberelektrode, einer Platiniridiumelektrode und dem komplexen Quecksilbersalz K_2HgJ_4 hergestellt, in dem die Platiniridiumelektrode oben, die Quecksilberelektrode am Boden des Gefäßes angeordnet wird, so kann der Strom in der Richtung des Quecksilbers zum Platiniridium mit beliebig geringer Spannung beliebig lange durch die Zelle fließen, ohne daß sich ihre Zusammensetzung ändert. Sobald jedoch die Stromrichtung umgekehrt wird, muß an der Platiniridiumelektrode die Zersetzungsspannung des Jods im Betrage von 0,6 Volt aufgewendet werden.

Die Zelle wirkt also bis zu Spannungen von 0,6 Volt als ein Ventil, bei dem in der Flußrichtung die erforderliche Spannung zugleich mit der Stromstärke 0 wird, ein Fall, der bei Ventilen sehr selten ist.

Die Verwendung dieser auf der Grenze Metall—Elektrolyt beruhenden Ventile unterliegt jedoch noch einer weiteren, sehr wesentlichen Einschränkung. Die Ventilwirkung stellt sich erst her, nachdem eine gewisse, wenn auch sehr geringe Strommenge durch die Zelle geflossen ist und eine Schicht molekularer Dicke des betreffenden Kations abgeschieden hat. So belanglos diese geringe Strommenge bei der statischen Verwendung der Ventile ist, so störend ist sie, wenn das Ventil zum Gleichrichten von Wechselstrom benutzt werden soll. Bei fünfzigperiodigem Wechselstrom steht dem Strom jedesmal nur $^1/_{100}$ Sekunde zur Abscheidung und Wiederauflösung zur Verfügung. Infolgedessen muß er ziemlich stark sein, um die erforderliche Elektrizitätsmenge in der kurzen Zeit liefern zu können. Es besteht also in beiden Richtungen im Anfange jeder Periodenhälfte Durchlässigkeit.

Bei stark verschiedenen Elektrodengrößen ist die Beziehung zwischen Strom und Spannung ohne weiteres von der Stromrichtung abhängig.

Besteht beispielsweise ein Ventil aus einer sehr großen und einer äußerst kleinen Platinelektrode mit Schwefelsäurelösung als Elektrolyt, so wird an der kleinen Elektrode das jeweilige Ion in Gasform abgeschieden, ehe sich die große Elektrode merklich mit dem entgegengesetzten Ion belädt. Sie kann also als indifferente Elektrode angesehen werden. Um den Betrag, um den sich im vorliegenden Falle die Abscheidungsspannungen von Sauerstoff und Wasserstoff an der kleinen Elektrode unterscheiden, wirkt die Zelle als Ventil.

4. Die Grenze Gas — Elektrolyt. Elektrolytventile.

Auf der Ventilwirkung der Grenze Gas—Elektrolyt dürften nach einer von GÜNTHER-SCHULZE aufgestellten Theorie die sogenannten Elektrolytgleichrichter beruhen. So hoch das Spannungsgefälle ist, das man braucht, um Elektronen durch Stoßionisierung aus einer kalten Metallelektrode freizumachen, um so viel höher ist das Spannungsgefälle, bei dem sich Elektronen aus einer kalten Elektrolytelektrode gewinnen lassen, zumal, wenn das an die Elektrode grenzende Gas unter erhöhtem Druck steht, so daß die freie Weglänge der Ionen außerordentlich klein wird.

Trennt man also Elektrolyt und Elektrode durch einen sehr dünnen Gasraum, so entsteht ein Ventil. Diese Anordnung, die künstlich herzustellen aus verschiedenen Gründen unmöglich ist, bildet sich selbsttätig bei der Formierung eines Ventilmetalles, wobei sich sehr interessante und vielseitige Erscheinungen abspielen.

Die scheinbar unübersehbare Fülle von möglichen Kombinationen von Elektrolyten und Metallen zu Ventilen wird durch die an einen technischen Gleichrichter zu stellenden Anforderungen derart eingeschränkt, daß nur zwei übrig bleiben, nämlich Aluminium in Ammoniumborat und in Ammoniumkarbonat.

Mit diesen Kombinationen ergaben sich beim Gleichrichten einer Wechselspannung von 60 Volt folgende Wirkungsgrade:

1. 20 Min. nach dem Einschalten 74,4 %.
2. Narch eintägiger Dauerbelastung 70,3 %.
3. Nach zweitägiger Dauerbelastung 53,3 %.

Die gleichzeitig aufgenommenen Oszillogramme zeigen, daß diese dauernde Verschlechterung des Wirkungsgrades durch den zunehmenden OHMschen Widerstand der Zelle in der Flußrichtung verursacht wird, der durch die zunehmende Dicke der porösen vom Elektrolyten erfüllten Oxydschicht bedingt ist.

Demnach liegt das Anwendungsgebiet des Aluminiumselektrolytgleichrichters da und nur da, wo gelegentlich Gleichstromenergie in geringen Mengen gebraucht wird, ohne daß es auf den Wirkungsgrad so sehr ankommt, und wo infolgedessen der Gleichrichter so billig wie möglich sein muß, wie beispielsweise bei der Ladung kleiner einzelner

Akkumulatoren durch den technisch geschulten Besitzer mit Hilfe der Wechselstromlichtanlage seiner Wohnung.

Für eine weitergehende technische Verwendung ist der Alumliniumgleichrichter ungeeignet und wird es auch bleiben. Bezüglich des Tantalgleichrichters gilt das gleiche. Auch dieser kommt für eine technische Verwendung nicht in Frage.

Für den Aluminiumgleichrichter sind von Bairsto[1]) einige sinnreiche Schaltungen angegeben worden. Erstens läßt sich die Graetzsche

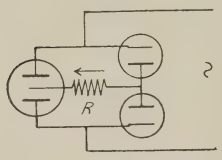


Abb. 7.

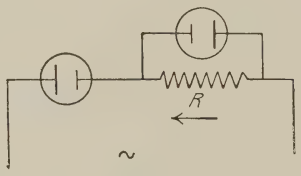


Abb. 8.

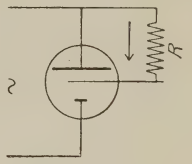


Abb. 9.

Vierzellenschaltung dadurch vereinfachen, daß man gemäß Abb. 7 zwei Aluminiumelektroden in einem Gefäß unterbringt, so daß sich eine Dreizellenschaltung ergibt. Würde man auch die beiden anderen Aluminiumelektroden in eine Zelle bringen, um eine Zweizellenschaltung zu erhalten, so würde man die Gleichrichtung unmöglich machen, wie eine Verfolgung der Stromwege ohne weiteres ergibt. Trotzdem findet Bairsto eine Schaltung, die mit zwei Zellen beide Stromrichtungen auszunutzen erlaubt, indem er die große elektrostatische Kapazität formierter Aluminiumelektroden zu Hilfe nimmt. Abb. 8 gibt die Schaltung. In ihr ist R der Gleichstromverbrauchskörper. In der einen Stromrichtung läßt A den Strom durch R gehen, in der anderen sperrt A, B aber entlädt seine in der vorigen Stromrichtung in der Kapazität aufgespeicherte Elektrizitätsmenge in der gleichen Richtung durch R, in der zuvor der Strom durch A floß. Ja, es gelingt Bairsto sogar nach Abb. 9 mit einer einzigen Zelle beide Stromphasen auszunutzen. In den beiden letzten Fällen erhält man die günstigste Wirkung, wenn man die Elektrode B, die kapazitiv wirken soll, etwa achtmal so groß macht wie die Elektrode A.

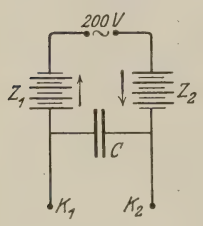


Abb. 10.

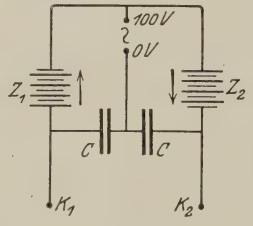


Abb. 11.

Ferner gibt Greinacher[2]) eine Schaltung an, die erlaubt, aus einer Wechselspannungsquelle eine bei Entnahme sehr kleiner Ströme von

[1]) G. E. Bairsto: Electrician 69, 652, 1912.
[2]) H. Greinacher: Verh. d. dtsch. physik. Ges. 16, 320. 1914.

der Größenordnung 10^{-4} Amp. durchaus konstante Gleichspannung zu bekommen. GREINACHER erhielt bei seiner in Abb. 10 gegebenen Schaltung mit 220 Volt effektiver Wechselspannung, zweimal 4 Ventilzellen und einen Telephonkondensator von 2 MF. eine konstante Gleichspannung von 260 Volt. Die Ventilzellen bestanden aus kleinen Reagenzgläschen von 5 cm Höhe, in die je ein Aluminium- und ein Eisendraht tauchten. Der Elektrolyt war $NaHCo_3$-Lösung, auf die ein wenig Paraffinöl gegossen war. Mit Hilfe der Schaltung der Abb. 11 läßt sich die Spannung verdoppeln. Durch Vergrößerung der Zellenzahl und Verwendung hinreichender Wechselspannung kann man auf diese Weise jede beliebige Wechselspannung erhalten.

5. Detektoren.

Man versteht unter Detektoren Apparate, welche Hochfrequenzschwingungen von sehr geringer Intensität nachzuweisen gestatten. Man unterscheidet thermische, magnetische und Kontaktdetektoren. Nur die letzteren beruhen auf echter Ventilwirkung. Diese zerfallen wieder in Ventildetektoren mit einer Flüssigkeit wie die Schlömilchzelle und in solche mit sich berührenden festen Halbleitern, wie Graphit, Silizium, Karborundum, Tellur, Blenden und Kiese. Erst in der letzten Zeit ist durch die experimentellen Untersuchungen von ROTHER und HOFFMANN und die Theorie von SCHOTTKY hinreichend sichergestellt worden, daß es sich bei den Detektoren um den unmittelbaren Übergang von Elektronen unter der Einwirkung außerordentlich hoher Feldstärken in den sehr dünnen Trennschichten zwischen den beiden sich berührenden Elektroden handelt. Die für den Übergang erforderliche Feldstärke ist in der einen Richtung größer als in der andern, so daß sich eine Ventilwirkung ergibt. Eine ins einzelne gehende Theorie der zum Teil recht verwickelten Erscheinungen steht noch aus.

III. Die allgemeinen Schaltungen der echten Ventile.

An dieser Stelle sollen nur diejenigen allgemeinen Schaltungen angegeben werden, die für die Mehrzahl der Ventile verwendbar ist. Schaltungen, die erst durch besondere Eigentümlichkeiten spezieller Ventile möglich werden, sind bereits bei den einzelnen Ventilen erwähnt.

Bei statischer Verwendung eines Ventiles versteht sich die Schaltung von selbst. Das Ventil wird in den Stromkreis eingeschaltet, in dem nur eine Stromrichtung möglich sein soll.

Bei der dynamischen Verwendung oder Gleichrichtung hat diese einfachste Schaltung den Nachteil, daß die eine Richtung des Wechselstromes einfach unterdrückt wird, die einzelnen gleichgerichteten Stromstöße also durch Pausen unterbrochen sind. Deshalb wird diese Schaltung, soweit es sich um Strom niederer Frequenz handelt, nur bei ge-

legentlicher Verwendung selbstgefertigter Ventile im Laboratorium benutzt.

Sie läßt sich wesentlich dadurch verbessern, daß an Stelle eines Ohmschen Vorschaltwiderstandes eine möglichst verlustfreie Induktivität gewählt wird. Das hat zur Folge, daß sich die Dauer der Durchlässigkeit nahezu über eine volle Periode anstatt über fast eine halbe

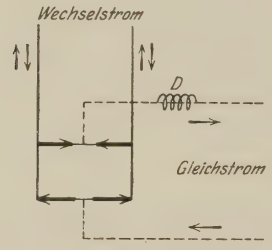


Abb. 12.

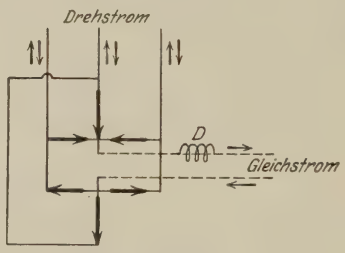


Abb. 13.

bei Verwendung des Ohmschen Widerstandes erstreckt. Doch ist eine Beseitigung oder auch nur Verringerung der mit dieser Schaltung verbundenen starken Pulsationen nicht möglich.

Zur Ausnützung beider Richtungen des Wechselstromes müssen mehrere Ventile kombiniert werden. Bei der sogenannten Graetzschen Schaltung werden zum Gleichrichten von einphasigem Wechselstrom

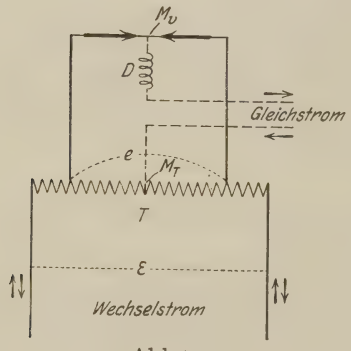


Abb. 14.

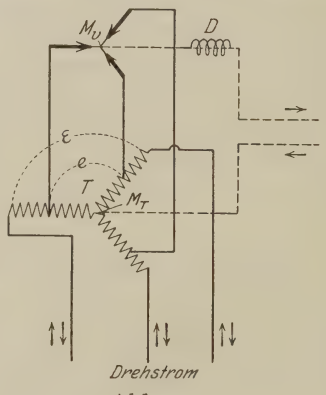


Abb. 15.

4 Ventile in der in der Abb. 12 angegebenen Weise miteinander verbunden. Die Ventile sind als Pfeile gezeichnet, deren Richtung die Flußrichtung angeben soll. Zum Gleichrichten von Drehstrom sind zu der Graetzschen Schaltung nach Abb. 13 6 Ventile erforderlich.

Bei der technischen Gleichrichtung von Wechselstrom ist die einfachste Schaltung die Transformatorenschaltung der Abb. 14 und 15. T ist ein sogenannter Spartransformator oder Autotransformator, an

dessen Enden die Betriebswechselspannung E liegt. Die im Verhältnis der Windungszahlen verkleinerte oder vergrößerte Spannung e wird bei Einphasenstrom 2, bei Drehstrom 3 Ventilen zugeführt. Der den gleichgerichteten Strom führende Kreis liegt zwischen dem Mittelpunkt M_v der Ventile und dem Mittelpunkt M_T des Transformators.

Der Nachteil dieser Schaltung liegt darin, daß sie eines Transformators bedarf, ihr Vorteil darin, daß sich das Verhältnis zwischen Wechsel- und Gleichspannung beliebig einstellen läßt und daß der Strom immer nur ein Ventil durchfließt, statt zwei, wie bei der GRAETZschen Schaltung, so daß die Energieverluste in der Ventilgruppe nur halb so groß werden.

IV. Die Energieverluste in den Ventilen und bei der Gleichrichtung von Wechselstrom.

Bei der Gleichrichtung von Wechselströmen mit Hilfe von Ventilen lassen sich vier Arten von Verlusten unterscheiden, nämlich

1. Energieverluste im Ventil in der Sperrichtung,
2. Energieverluste im Ventil in der Flußrichtung,
3. Energieverluste im Gleichstromverbrauchskreis durch Lieferung von pulsierendem Gleichstrom durch das Ventil,
4. Energieverluste im Gleichstromverbrauchskreis durch Aufhebung der schädlichen Wirkung der in der Sperrichtung vom Ventil durchgelassenen Ströme.

Man hat deshalb auch zwei Wirkungsgrade zu unterscheiden, den Wirkungsgrad des Ventiles und den Wirkungsgrad der Gleichrichtung. Da die Verluste im Ventil von seiner e-, i-Kurve in beiden Stromrichtungen abhängen und diese für jedes Ventil eine andere ist, lassen sich allgemeine Regeln über die Berechnung der Verluste nicht aufstellen. Sicher ist nur, daß man die Verluste nicht als durch OHMschen Widerstand erzeugt ansehen kann, denn es gibt wohl kein Ventil, dessen Charakteristik aus zwei gradlinigen Armen verschiedener Neigung besteht. Bei den technisch benutzten Ventilen wird die Verlustberechnung dadurch sehr einfach, daß die Verluste in der Sperrichtung zu vernachlässigen sind, weil kein merklicher Strom hindurchgelassen wird, während in der Flußrichtung ein konstanter, von der momentanen Stromstärke unabhängiger Spannungsverlust e_o stattfindet. Man erhält also den Verlust im Gleichrichter durch Multiplikation dieses Spannungsverlustes mit dem mit einem Drehspulinstrument gemessenen Mittelwert des vom Ventil gelieferten Gleichstromes i_M. Der Wirkungsgrad des Ventiles ist gleich dem Quotienten aus der abgegebenen Energie q_a und der aufgenommenen Energie q_e oder gleich $\frac{q_a}{q_a + e_o \times i_M}$. Eine derartige Verlustberechnung ist zulässig beim Quecksilberdampf-

gleichrichter, dem Edelgasgleichrichter, der Wehneltventilröhre und anderen, nicht dagegen beim Aluminiumelektrolyt-Gleichrichter.

Die zu den beiden Verlusten im Ventil noch hinzukommenden Verluste der Gleichrichtung werden von der Technik gern außer acht gelassen, da sie nicht im Ventil, sondern im Gleichstromverbrauchskörper entstehen.

Das Eigentümliche bei diesem Verlust ist, daß er bei gegebener Kurvenform des Gleichrichters je nach dem Verwendungszweck des Gleichstromes zwischen dem Wert o und einem maximalen Wert schwankt.

Die Wirkungsweise aller Gleichrichter besteht darin, daß sie, von den Verlusten abgesehen, die richtungwechselnden Impulse des Wechselstromes entweder in eine gemeinsame Richtung umklappen, oder die eine der beiden Richtungen unterdrücken. Damit liefern sie intermittierten oder pulsierenden Gleichstrom, also in jedem Falle einen Gleichstrom, dem ein Wechselstrom übergelagert ist. Die effektive Stärke dieses Wechselstromes verhält sich zu der mittleren Stärke des Gleichstromes beim Gleichrichten von einphasigem Wechselstrom und Ausnützung beider Stromrichtungen ungefähr wie 1 zu 2. Sie wird um so geringer, je mehr Phasen der gleichgerichtete Wechselstrom besitzt.

Die von diesem übergelagerten Wechselstrom mitgeführte Energie ist nur dann Nutzenergie, wenn es sich um Stromwirkungen handelt, die von der Richtung unabhängig sind, wie Wärmewirkung oder Beleuchtung.

Dieser Fall liegt bei Großgleichrichtern viel häufiger vor als im allgemeinen angenommen wird. Elektrizitätswerke kleiner und mittlerer Städte legen häufig ihre eigenen Maschinen still und beziehen die elektrische Energie von großen Überlandzentralen, weil es billiger ist. Ist das von ihnen versorgte Netz ein Gleichstromnetz, so muß der von der Überlandzentrale gelieferte Drehstrom gleichgerichtet werden, obwohl die meisten an das Netz angeschlossenen Verbraucher ebenso gut mit Wechselstrom arbeiten könnten. Eine Umstellung des Netzes auf Wechselstrom ist aber nicht möglich, weil den Besitzern von Gleichstrommotoren nicht zugemutet werden kann, sich statt ihrer Wechselstrommotoren anzuschaffen.

Der vom Gleichrichter mitgelieferte, dem Gleichstrom übergelagerte Wechselstrom bewirkt ferner, daß der vom Gleichrichter gelieferte Strom in einem Drehspulinstrument einen anderen Ausschlag hervorruft als in einem Hitzdrahtinstrument. Es ist also bei der Messung der elektrischen Größen eines Gleichrichters besondere Vorsicht geboten.

Will man z. B. die Verluste im Gleichrichter messen, so hat man zugeführte und abgegebene Energie mit elektrodynamischen Wattmetern zu bestimmen. Handelt es sich dagegen um die Feststellung des Wirkungsgrades der Gleichrichtung, so muß die aufgenommene

Energie mit einem elektrodynamischen Wattmeter, die abgegebene Gleichstromenergie je nach dem Verwendungszweck mit einem Wattmeter oder durch Multiplikation der mit Drehspulinstrumenten gemessenen, vom Gleichrichter gelieferten Gleichstromstärke und Gleichspannung ermittelt werden.

Alle diese Schwierigkeiten werden in einer für den praktischen Betrieb völlig ausreichenden Weise dadurch vermieden, daß der dem Gleichstrom übergelagerte Wechselstrom durch Einschaltung von Drosselspulen in die Anodenzweige oder vor der Kathode mit geringem Verlust auf einen unschädlichen Betrag herabgedrückt wird.

V. Besondere Eigentümlichkeiten der Gleichrichtung. Veränderung der Phasendauer durch die Ventile.

In der normalen Wechselstromtechnik hat man es in der Regel mit Beharrungszuständen, mit eingeschwungenen Systemen, zu tun. Bei einem Ventil oder einem Gleichrichter dagegen ist jede Periode der Durchlässigkeit ein Einschaltevorgang, da die ihr vorhergehende Periode der Undurchlässigkeit den Strom unterbrochen hatte. Dadurch entstehen interessante neue Vorgänge. Ursprünglich hatte die Anschauung geherrscht, daß die Wirkungsweise eines Ventiles darin bestände, die eine Phase des Stromes stärker zu schwächen als die andere, ohne an der relativen Dauer der beiden Phasen etwas zu ändern.

Papalexi[1]) wies dem gegenüber zum ersten Male nach, daß diese Behauptung nur dann richtig ist, wenn in dem Ventilkreis weder Kapazität noch Induktivität vorhanden sind.

Enthält der Ventilkreis eine Induktivität, so wird die Dauer der Flußrichtung auf Kosten der Dauer der Sperrichtung um so mehr vergrößert, je größer ωL (ω Kreisfrequenz, L Induktivität) gegenüber dem Ohmschen Widerstand R des Kreises ist. Ist R gegenüber ωL zu vernachlässigen, so erstreckt sich die Dauer der Durchlässigkeit nahezu über die volle Periode, wenn sich das Ventil wie ein Gebilde verhält, daß für die weiten Stromrichtungen sehr verschiedene, konstante Ohmsche Widerstände und keine Mindestspannung besitzt, sondern schon bei der geringsten Spannung in der durchlässigen Richtung anspricht.

Ferner haben sich mit der Frage der Wirkung dem Ventil parallel geschalteter Kapazität auf die Form der Strom- und Spannungskurven Günther—Schulze und Lindemann[2]) in einer Untersuchung beschäftigt, in der sie nachwiesen, daß die von Zenneck beobachtete Abnahme der Gleichrichterwirkung elektrolytischer Ventilzellen mit

[1]) Ann. d. Physik. 39, 976. 1912.

[2]) A. Günther-Schulze u. R. Lindemann: Physikal. Zeitschr. 15, 254. 1914.

steigender Frequenz sich auf die Wirkung der elektrostatischen Kapazität und der Mindestspannung dieser Ventilzellen zurückführen läßt.

Nach GÜNTHER—SCHULZE läßt sich ein elektrolytisches Ventil als ein Gebilde gemäß Abb. 16 auffassen, in der v das durch die wirksame Schicht gebildete eigentliche Ventil, r der Widerstand des Elektrolyten und C die große elektrostatische Kapazität der wirksamen Schicht ist.

Dieses Gebilde läßt sich nun leicht mit Hilfe eines Quecksilberlichtbogenventiles nachahmen, dem man einen Widerstand r vor und eine Kapazität C parallel schaltet. Dieser Ersatz hat den großen Vorteil scharf definierter, vollständig konstanter Versuchsbedingungen.

Die theoretische Behandlung der Erscheinungen wird erleichtert, wenn man sich zuvor mit Hilfe der Abb. 16 anschaulich macht, wie die Kapazität C und die Mindestspannung v_0 auf das Verhältnis $\frac{i_g}{i_f}$ wirken. Wäre die Kapazität nicht vorhanden, so wäre die Spannung an der Zelle gleich der Betriebsspannung, solange die Zelle undurchlässig ist. Da nun aber der Kapazitätsstrom auch während der Undurchlässigkeit der Zelle fließt und im Widerstand r einen Spannungsverlust erzeugt, so ist die Spannung an der Zelle um so kleiner, je größer der Kapazitätsstrom, und je größer r ist, um so später wird also auch die Mindestspannung erreicht. Das heißt, mit steigendem Kapazitätsstrome und steigendem r wird i_g auf einen immer geringeren Bruchteil der Periode beschränkt, während der Kapazitätsstrom einen immer größeren Teil der Periode einnimmt. Ganz entsprechend hat eine Steigerung der Mindestspannung eine Verkürzung der Dauer des Gleichstromes zur Folge. Wird endlich der durch den Kapazitätsstrom erzeugte Spannungsverlust in r so groß, daß der Scheitelwert der Zellenspannung gerade die Mindestspannung erreicht, so wird i_g gleich Null. i_g ist jetzt reiner Kapazitätsstrom und hat den Wert

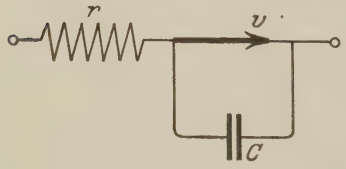


Abb. 16.

$$i_f = \frac{E}{\sqrt{r^2 + \left(\frac{I}{\infty C}\right)^2}}, \tag{4}$$

wenn E die Betriebsspannung, ∞ die Kreisfrequenz ist. Ferner gilt für diesen kritischen Punkt die Gleichung

$$r_0 = \frac{\sqrt{\frac{E^2}{v_0^2} - I}}{\infty C}, \tag{5}$$

wenn v_0 die Mindestspannung und r_0 der Widerstand ist, für den $i_g = 0$ wird. Die Gleichung (2) zeigt, daß r_0 umgekehrt proportional

∞C und nahezu auch v_0 ist. Die Bedingung für das Vorhandensein einer Gleichstromkomponente ist $r < r_0$. Je größer also bei gegebener Kapazität, Betriebsspannung und Mindestspannung die Frequenz ist, um so kleiner muß der Vorschaltwiderstand, um so größer also die Strombelastung der Zelle sein, wenn die Zelle noch Gleichstrom liefern soll.

Endlich hat W. Jaeger die Frage für den Fall eines Ventiles, das in der Sperrichtung praktisch undurchlässig ist, in der Flußrichtung eine konstante, von der momentanen Stromstärke unabhängige Mindestspannung und keine merkliche elektrostatische Kapazität besitzt, erschöpfend behandelt. Da die wichtigsten technischen Ventile, wie der Quecksilberdampfgleichrichter, Edelgasgleichrichter, das Wehnelt-Ventil unter diese Annahme fallen, sind die Untersuchungen Jaegers von größter Wichtigkeit. Die Wiedergabe seiner Ergebnisse würde hier jedoch zu weit führen.

VI. Verwendung der Ventile zur Erzeugung hochfrequenter Schwingungen.

Infolge dieser Eigenschaften bieten die elektrischen Ventile zwei Wege zur Erzeugung hochfrequenter Schwingungen. Erstens läßt sich durch geeignete Schaltung erreichen, daß durch das Ventil während jeder Periode ein kurzer Stromstoß in einem Schwingungskreis gesandt wird, der ihn anstößt, so daß der Kreis während der Dauer der Durchlässigkeit des Ventiles frei ausschwingen kann. Macht man die Eigenfrequenz des Kreises zu einem ganzen Vielfachen der Frequenz der Stromstöße und sorgt man dafür, daß die Schwingungsamplitude des Schwingungskreises zwischen zwei Stromstößen nicht zu sehr abnimmt, so erhält man nahezu kontinuierliche Schwingungen.

Das zweite Verfahren beruht einfach darauf, daß ein gleichgerichteter Wechselstrom eine Wechselstromkomponente der doppelten, ein gleichgerichteter Drehstrom eine Wechselstromkomponente der dreifachen Frequenz enthält, wie der Ausgangsstrom.

An sich stoßen beide Verfahren auf keinerlei Schwierigkeiten und sind auch schon wiederholt vorgeschlagen worden. Die wesentliche Frage ist die nach ihrem Wirkungsgrad. Dabei ergibt sich, daß der Wirkungsgrad einer Frequenzverdoppelung nach dem letzten Verfahren etwa 30 % beträgt, so daß sich bei häufiger Wiederholung der Verdoppelung zur Erzeugung hoher Frequenz ganz unzureichende Wirkungsgrade ergeben. Das erste Verfahren, den Schwingungskreis anzustoßen, erscheint aussichtsreicher, ist jedoch weder theoretisch noch praktisch gründlich ausgearbeitet worden, weil inzwischen das ganze Problem durch die Ausbildung der Gitterröhren an Wichtigkeit verloren hat.

VII. Verwendung der Ventile zu Meßzwecken.

Da es unmittelbare Wechselstromnormale nicht gibt, muß die Eichung jedes Wechselstrominstrumentes auf die Gleichstromnormale, das Normalelement und den Normalwiderstand, zurückgeführt werden. Außerdem ist die Messung von Gleichstrom, besonders wenn es sich um die Messung sehr geringer Ströme handelt, viel bequemer und einfacher als die von Wechselstrom. Es liegt infolgedessen nahe, den Wechselstrom vor der Messung gleichzurichten. Es muß jedoch der für diesen Zweck verwendete Gleichrichter die Bedingung erfüllen, daß gleichgerichteter Strom und zugeführter Wechselstrom zugleich Null werden, und durch eine stetige Funktion verknüpft sind.

Leider erfüllt keines der technisch wichtigen Ventile diese Bedingung, da sie sämtlich in der durchlässigen Richtung eine Mindestspannung haben, unterhalb deren sie keinen Strom hindurchlassen. Dagegen läßt sich sowohl das auf der Grenze Metall—Metall beruhende Thermoventil, das allerdings nicht zu den echten Ventilen gehört, wie auch Detektoren hierzu verwenden.

Bezüglich der Kontakt-Detektoren hat Ettenreich[1]) nachgewiesen, daß der von ihnen bei Belastung mit sinusförmigem, ungedämpftem Wechselstrom gebildete Gleichstrom sich quantitativ bis zu den höchsten Frequenzen mit Hilfe einer graphischen Methode aus der statischen Charakteristik ermitteln läßt.

Angelika Szekely[2]) zieht hieraus den Schluß, daß umgekehrt aus dem Gleichstrom auf die Wechselstrombelastung geschlossen werden kann. Allerdings dürfen nach ihren Angaben bei der praktischen Verwendung die Detektoren weder Erschütterungen ausgesetzt, noch mit stärkerem Strom belastet werden, da beides die Detektor-Charakteristik ändert. Will man also sicher gehen, so muß man sowohl vor als nach jeder Messungsreihe den Detektor mit Gleichstrom eichen. In Anbetracht der großen Empfindlichkeit und leichten Herstellung des Instrumentes wird man diesen Übelstand vielfach in Kauf nehmen. A. Szekely gibt statt der unbequemen graphischen Methode eine einfache rechnerische Auswertung der Eichung. Ist die ungedämpfte sinusförmige Wechselspannung im Detektor $e\ e_0 \cdot \sin t$ und läßt sich die e, i des Detektors darstellen als

$$i\ ae + be^2$$

in der Sperrichtung und

$$I\ Ae + Be^2$$

in der Flußrichtung, so wird

$$e_0 = \frac{2\,(A-a) + 2\,V(A-a)^2 + i_{g_1}{}^2\,(B-b)}{(B-b)}.$$

[1]) Ettenreich: Wien. Ber. **128**, 1169. 1919.
[2]) A. Szekely: Wien. Ber. **130**, 3, 1921.

Die Bestimmung der Konstanten A, B aus der durch Beobachtung gewonnenen Charakteristik führt rascher zur e_o, i_{gr} Kurve, als die graphische Methode von Ettenreich.

Ist der Wechselstrom gedämpft, so werden die Formeln erheblich verwickelter. Ihre Wiedergabe erübrigt sich, da die Bedeutung gedämpfter Schwingungen mehr und mehr abnimmt.

Über die Empfindlichkeit eines Detektor-Meßinstrumentes gibt, A. Szekely an, daß bei dem von ihr benutzten Bleiglanzgraphitdetektor, der nicht einmal besonders empfindlich war, mit einem Gleichstrom von 10^{-6} Amp. eine Spannungsamplitude von 25 m/Volt am Detektor gemessen werden kann. Die bei einem noch leicht meßbaren Gleichstrom von 10^{-9} Amp. im Detektor fließende effektive Stromstärke ergibt sich zu $2 \cdot 10^{-7}$ Amp. Es lassen sich also leichte effektive Stromstärken von der Größenordnung 10^{-6} messen. Das ist eine Empfindlichkeit, wie sie nur die empfindlichsten und teuersten Hitzdrahtinstrumente zeigen.

VIII. Verwendung der Ventile zum Absperren unerwünschter Stromrichtungen.

Die Verwendung der Ventile als solcher, d. h. zum Absperren gelegentlich eintretender unerwünschter Stromrichtungen ist verhältnismäßig selten. Diese Anwendung kommt beispielsweise in Frage, wo eine Dynamomaschine mit stark veränderlicher Ionenanzahl auf eine Akkumulatorenbatterie arbeitet, so daß die Gefahr besteht, daß bei zu geringer Ionenzahl und EMK der Dynamo die Batteriespannung und Übergewicht erlangt und sich durch die Dynamo entlädt. Dieser Fall liegt vor, wenn eine auf der Achse einer Lokomotive angebrachte Dynamo die Aufladung der zur Zugbeleuchtung dienenden Akkumulatorenbatterien besorgt. Sobald der Zug hält, würde die Batterie sich durch die Dynamo kurzschlußartig entladen. Es werden deshalb elektrolytische Ventilzellen in den Stromkreis eingeschaltet, die den Ladestrom mit geringen Verlusten hindurchgehen lassen, eine Entladung durch die Dynamo jedoch sperren.

Das Verfahren, den gesamten Strom durch das Ventil gehen zu lassen, ist jedoch ziemlich plump. Viel zweckmäßiger ist es, das Ventil auf ein Relais arbeiten zu lassen, das die erforderlichen Kontakte betätigt. In dieser Weise werden die Ventile bei den Vereinigten Windturbinenwerken, Dresden, verwandt. Bei den mit Windturbinen gekoppelten Dynamos liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei der Zugbeleuchtung. Als Ventile werden Aluminiumventile und neuerdings auch Tantalventile benutzt. Die Verwendung des Tantals hat den großen Vorteil, daß als Elektrolyt die gleiche Schwefelsäure verwandt werden kann, die zur Füllung der Akkumulatorenbatterie dient, so daß die Bedienung

der Ventilzellen sehr einfach wird. Auch der innere Widerstand dieser Zellen ist sehr viel geringer als der von Aluminiumventilzellen mit Borax- oder Ammoniumkarbonatlösung.

Ferner lassen sich Ventile sehr gut zur Herstellung von Warnsignalen verwenden, die ansprechen, wenn Apparate mit verkehrten Polen eingeschaltet werden. Eine Glühlampe und ein elektrolytisches Ventil, bestehend aus einem Aluminiumblechstreifen und einem Bleiteil in Boraxlösung in einem, bis auf eine winzige Vergasungsöffnung vergossenen Glasrohr werden miteinander in Serie geschaltet, zu dem zu schützenden Apparat parallel gelegt. Wird an den Apparat die Spannung mit verkehrten Polen angelegt, so ist das Ventil durchlässig und die Lampe leuchtet auf. Sind die Pole richtig, so bleibt die Lampe dunkel. Wird die Lampe hinter einem Transparent mit der Aufschrift „Verkehrte Pole" angebracht, so wird der den Apparat Bedienende sogleich auf seinen Fehler aufmerksam gemacht.

Die gleiche Anordnung läßt sich ebenso gut als Polsucher verwenden. Es ist eine nicht schwierige und dankbare Aufgabe, eine kleine Glühlampe und ein Ventil zu einem möglichst handlichen, kompendiösen Apparat zusammenzubauen, der — auf einen Stecker montiert — ohne weiteres die Pole angibt.

IX. Verwendung der Ventile zur Erzeugung beliebiger Kurvenform.

Der Umstand, daß die meisten Ventile nur durchlässig sind für Spannungen, die in der Flußrichtung oberhalb der Mindestspannung liegen, daß sie oberhalb dieser Spannung den Widerstand o haben, während für alle anderen Spannungen der Widerstand unendlich ist, läßt sich zur Herstellung beliebiger Wechselstromkurven mit Hilfe von Ventilen ausnützen. Im folgenden sollen nur einige Beispiele herausgegriffen werden.

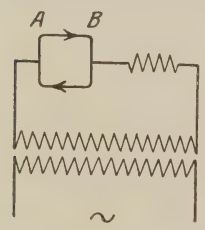


Abb. 17.

Angenommen, es steht eine sinusförmige Kurvenform zur Verfügung, es sei erwünscht

1. eine rechteckige Kurvenform. Man verwendet eine Wechselspannung, die groß gegen die Mindestspannung ist. Dann ergibt sich in der Schaltung der Abb. 17 zwischen A und B die Spannung der Abb. 18. Durch Verschieben des Punktes der Spannungsabnahme auf den Vorschaltwiderstand r läßt sich der Übergang von der ausgezogenen in die punktierte Kurve der Abb. 18 kontinuierlich vollziehen.

2. eine ganz schmale Spannungsspitze. Dieselbe Schaltung wie Abb. 17, aber der Scheitelwert der Wechselspannung nur eben größer als die Mindestspannung und Verwendung der Stromkurve ergibt die

Kurve der Abb. 19. Ist die Stromkurve noch nicht schmal genug, so wird das Verfahren unter Zwischenschaltung eines Transformators wiederholt.

3. Schaltet man die sinusförmige Wechselspannung auf eine Wicklung der Primärspule eines Transformators, den Strom der Abb. 19 auf eine zweite Wicklung der Primärspule, so erhält man bei entgegengesetz-

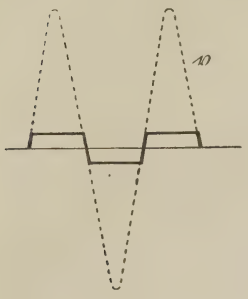


Abb. 18.

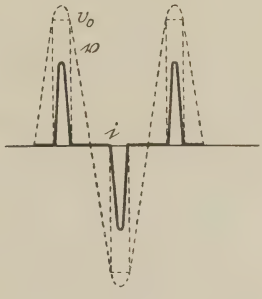


Abb. 19.

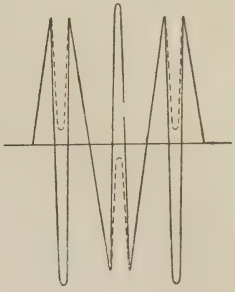


Abb. 20.

ter Stromrichtung die Formen der Abb. 20, je nach der Stärke, mit der man den zweiten Strom induzieren läßt. Durch Kombination von 1 und 2 ergeben sich ähnliche, aber eckige Kurven. Zieht man die unter IV angegebenen, von JAEGER abgeleiteten Kurven zur Kombination heran, so ist es in der Tat möglich, fast jede beliebige gewünschte Kurvenform herzustellen.

Die Quellung.

I. Teil.

Von **J. R. Katz**, Amsterdam.

Mit 39 Abbildungen.

I. Die Quellungserscheinung.

1. Beschreibung und Definition der Quellung durch die älteren Biologen. Der Begriff Quellung stammt aus dem täglichen Leben und wurde zuerst von den älteren Physiologen — besonders von den Pflanzenphysiologen — genau gefaßt. Eine Übersicht über die diesen Forschern bekannten Tatsachen und den ihnen geläufigen Auffassungen findet man in W. Pfeffers Lehrbuch der Pflanzenphysiologie[1]) (1897). Die klarste Beschreibung dessen, was sie unter Quellung verstanden haben, findet man in Hugo de Vries Lehrbuch der Pflanzenphysiologie[2]) (1880); ich gebe dieselbe — etwas abgekürzt — wieder, bevor ich zum Besprechen der besten Definition übergehe[3]).

„Die Protoplasten, die Zellwände und die übrigen organisierten festen Körper bestehen aus einem innigen Gemisch von festem Stoff und Wasser. Unter dem Mikroskop sieht man in vielen Fällen, daß dieses Wasser nicht gleichmäßig verteilt ist, sondern daß wasserreiche und wasserarme Teile miteinander abwechseln. Nirgends aber ist es möglich, die Teilchen des festen Stoffes und die des Wassers einzeln zu sehen, beide sind so klein, daß sie auch bei der stärksten Vergrößerung nicht unterschieden werden können.

„Durch Trocknen kann man den organisierten Körpern ihr Wasser entziehen. Dabei sieht man *unter dem Mikroskop*, daß nach dem Verschwinden des Wassers keine leeren Hohlräume zwischen den Teilchen des festen Körpers sichtbar geworden sind. *Das Wasser war daher nicht in kapillaren Räumen enthalten*, wie das z. B. der Fall ist mit dem Wasser, das in porösen Körpern (Gips, Backstein usw.) aufgenommen wird. Auch sieht man, daß die organisierten Körper beim Trocknen zusammenschrumpfen, es *rücken also ihre Moleküle näher aneinander.*

---

[1]) W. Pfeffer: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. W. Engelmann, Leipzig 1897. I. 59—72.; siehe auch E. Overton, in W. Nagels Lehrbuch der Physiologie des Menschen, Vieweg, 1906—1907, S. 85—799 (unter: Quellung).

[2]) Hugo de Vries, Leerboek der Plantenphysiologie. (I. Auflage, 1880). 135—144. Die Sperrungen im Zitat habe ich gemacht.

[3]) Lesenswert ist auch das Kapitel Quellung in O. Lehmanns Molekularphysik, I. 547—554. Lehmann war bekanntlich Kristallograph.

„Die getrockneten Körper können wiederum Wasser aufnehmen, wenn man sie damit in Berührung bringt. Bisweilen nehmen sie eben soviel auf, wie sie früher besaßen, bisweilen weniger. Dabei sieht man, daß ihr Volum wieder zunimmt. So quellen viele getrocknete Samen, z. B. Erbsen, in Wasser bis zum doppelten Betrag ihrer ursprünglichen Größe auf; und es dehnt sich das irische Moos (Chondrus crispus) in Wasser innerhalb kurzer Zeit bis auf mehr als das Dreifache seines Volumens aus.

„*Die organischen Körper verändern daher ihre Dimensionen beim Aufnehmen und beim Verlieren von Wasser*; im ersten Fall werden sie größer, im zweiten kleiner. Daher der Name *Quellung*. Hierdurch unterscheiden sie sich von porösen Körpern, die in kapillaren Zwischenräumen Wasser aufnehmen, ohne dabei ihre Größe zu ändern.

„Die beschriebene Erscheinung trägt den Namen *Imbibition* oder *Quellung*, und das Wasser, das unter Vergrößerung der Dimensionen aufgenommen wird, heißt *Imbibitionswasser* oder *Quellungswasser*[1]). Es dringt überall zwischen die Moleküle des festen Stoffes ein, drängt sie auseinander und verursacht dadurch die Vergrößerung des Volums.

„Das Vermögen sich mit Wasser zu imbibieren, findet sich nicht nur bei organisierten Körpern, sondern kommt auch bei vielen nicht-organisierten Substanzen vor, sowohl bei organischen (z. B. Gummi arabicum, Gelatine, Ferrozyankupfer) als bei unorganischen (z. B. Kieselsäure und Metallhydroxyde).

„Beim Aufnehmen und Verlieren von Wasser ändert sich nicht nur die Entfernung der Moleküle des festen Körpers voneinander, sondern auch ihr gegenseitiger Zusammenhang, die *Kohäsion*. Im allgemeinen ist dieselbe um so kleiner, je größer der Wassergehalt ist. *Meist sind Pflanzenteile im lebendigen Zustande biegsam und elastisch, jedoch steif und spröde, wenn sie getrocknet sind.* Sehr schön zeigen dies viele Lichenen (z. B. Cladonia rangiferina), die ohne Schaden für das Leben austrocknen können und bei trockenem Wetter spröde, bei feuchtem weich und biegsam sind.

„Das Quellungswasser wird mit einer sehr großen Kraft aufgenommen, was schon daraus hervorgeht, daß die festen Moleküle auseinander gedrängt werden, ihre Kohäsion also zum Teil überwunden wird. Aber die Kraft, die entwickelt wird durch die Anziehung des Wassers durch die festen Teilchen, wird keineswegs ganz für diese Verminderung der Kohäsion verbraucht; ein bedeutender Teil bleibt übrig und ist imstande, äußere Arbeit zu leisten. Von der Größe dieser Kraft kann man einigermaßen einen Eindruck bekommen durch die

[1]) Viele Autoren, wie z. B. Hugo de Vries, machen keinen Unterschied zwischen Quellung und Imbibition. Andere, wie J. Reinke, nennen jede Flüssigkeitsaufnahme in einen festen Körper Imbibition und betrachten die Quellung daher als einen besonderen Fall der Imbibition.

Tatsache, daß man einen Schädel zum Bersten bringen kann, indem man ihn mit trockenen Erbsen füllt und in Wasser stellt. Dabei reißt die Kraft der quellenden Erbsen die einzelnen Knochen aus ihren Nähten.

„Ist kein äußerer Widerstand zu überwinden, so geht derjenige Teil der Kraft, der nicht für die Verringerung der Kohäsion gebraucht wird, in Wärme über. Diese Wärme nennt man *Quellungswärme*; sie ist in einzelnen Fällen sehr bedeutend . . . . . .

„Aufnahme und Verlust von Wasser sind nur innerhalb gewisser Grenzen unschädlich. Werden diese überschritten, so erleiden die Körper *bleibende Veränderungen*, d. h. solche, die nicht mehr rückgängig gemacht werden können. Man nennt diese Grenzen die *Elastizitätsgrenzen der Quellung*; einerseits können sie durch einen zu großen Verlust, anderseits durch eine zu starke Aufnahme von Wasser überschritten werden. Stärkekörner z. B. verlieren beim Trocknen das Vermögen, in Wasser ihr früheres Volum wieder anzunehmen, was sich z. B. an den Rissen zeigt, die beim Trocknen entstehen, und die sich bei der Quellung in Wasser nie wieder ganz schließen."

Hugo de Vries führt dann weiter aus, daß Lösungen von Salzen, Säuren und Basen zuweilen stärker, zuweilen schwächer imbibiert werden als reines Wasser; und daß die imbibierte Flüssigkeit mehr und auch weniger gelöste Stoffe enthalten kann als die Flüssigkeit in die man quellen läßt. Es besteht also eine gewisse Elektivität, die z. B. bei der Quellung in Farbstofflösungen sehr ausgeprägt sein kann.

Endlich legt de Vries Nachdruck auf die *Polarität* der Quellung. Die meisten organisierten Körper quellen verschieden stark in verschiedenen Richtungen; Holz z. B. verschieden stark axial, radiär und tangential. Diese Polarität der Quellung hängt offenbar zusammen mit der Polarität der anderen Eigenschaften, die sich in Spaltbarkeit, Doppelbrechung usw. äußert.

Ich habe diese Beschreibung ausführlich angeführt, weil es die Biologen und Physiologen — und im besonderen die Botaniker — sind, die den Begriff Quellung geprägt haben; die Beschreibung des Botanikers Hugo de Vries im Jahre 1880 stützt sich auf die Untersuchungen von C. v. Nägeli, J. Reinke u. a. Wenn auch durch die moderne Kolloidforschung viel neues Licht auf diese Erscheinungen geworfen wird, so werden wir doch gut tun, uns bei der Problemstellung auf die Arbeiten der älteren Biologen zu stützen, die das Problem schon lange vorher klargestellt und studiert hatten[1]). Eine ausführliche und inhaltreiche Monographie über Quellung — nach eigenen Versuchen — hat 1879 der Botaniker J. Reinke veröffentlicht[2]). Diejenige Erscheinung, die

[1]) Die Hygrometiker des 18. Jahrhunderts haben viel Wertvolles über Quellung gewußt; man findet es zusammengefaßt bei Suerman, Ann. Acad. Lugdun. Batav. 1829—1830, Resp. ad questionem physicam.

[2]) J. Reinke, Hansteins Botan. Abhandl. IV, 1—137.

von den älteren Biologen und im Sprachgebrauch *Quellung* genannt wird, ist offenbar durch das Zusammengehen dreier Merkmale charakterisiert, durch die sie sich von der Flüssigkeitsaufnahme in poröse Körper unterscheidet:

1. Ein homogener fester Körper nimmt Flüssigkeit auf, ohne seine Homogenität zu verlieren.

2. Dabei wird der feste Körper größer.

3. Dabei wird die Kohäsion des festen Körpers kleiner (seine Dehnbarkeit wird größer, seine Bruchlänge größer, die Kraft, bei der Bruch auftritt, kleiner; das macht, daß er weich und biegsam, statt hart und spröde wird).

Man glaubte damals, daß die so umschriebene Erscheinung scharf zu trennen sei von der Flüssigkeitsaufnahme in poröse Körper, wo keine Homogenität besteht, wo die Dimensionen nicht größer werden, wo die Kohäsion sich nicht ändert.

2. Wie müssen wir jetzt die Quellung definieren und abgrenzen? Die Entwicklung der modernen Kolloidchemie hat gelehrt, daß der Begriff „Homogenität" nicht so einfach ist als man im Jahre 1880 glaubte. Wenn ein Körper *unter dem Mikroskop* homogen aussieht, so kann er sich mit feineren Untersuchungsmethoden doch noch als inhomogen herausstellen. Da wir jetzt sicher wissen, daß alle Körper aus Molekülen aufgebaut sind, so sind eigentlich alle Körper „inhomogen". Da weiter in kolloidalen Lösungen (Solen) in den meisten Fällen Verteilungen gefunden worden sind, die gröber als Moleküle und dennoch unsichtbar unter dem Mikroskop sind, muß man sicher mit der Möglichkeit rechnen, daß solche auch in quellbaren Körpern bestehen. Der Unterschied zwischen homogen und nicht-homogen ist daher nicht als ein prinzipieller, sondern eher als ein gradueller zu betrachten. Theoretisch muß es also verschiedene Arten von Quellung geben, je nach dem Dispersitätsgrad des betreffenden quellbaren Körpers. Wo soll man dann noch von Quellung sprechen? Wo nicht mehr?

Mir scheint, daß es keinen genügenden Grund gibt, die Umgrenzung des Begriffes Quellung zu ändern. Überall dort, wo der Körper *mikroskopisch* homogen ist und es bei der Flüssigkeitsaufnahme bleibt, wo er größer wird und wo er eine kleinere Kohäsion bekommt, umgrenzt das Zusammengehen dieser drei Erscheinungen ein typisches Phänomen die Quellung[1]).

Wir können es dann weiteren Untersuchungen überlassen, festzustellen, welchen Dispersitätsgrad die einzelnen quellenden Körper besitzen und welche Übergangszustände es gibt zwischen echter Quellung und typischer Porosität. Ich möchte auf die Wichtigkeit solcher Untersuchungen hinweisen.

[1]) Über eine andere — und wie mir scheint nicht richtige — Definition der Quellung siehe unter I, 8, Fußnote.

3. Die chemische Natur der quellbaren Körper. Die bekannten typischen quellbaren Körper sind fast alle Polysaccharide oder Eiweißkörper (oder Derivate derselben). Deswegen sind die aus dem tierischen oder pflanzlichen Organismus stammenden Substanzen und die aus ihnen hergestellten Produkte fast alle quellbar: Faserstoffe, Holz, Papier, Stärke, Leder, Gelatine usw., sogar Bein und Elfenbein. Aber auch anderen chemischen Gruppen können quellbare Körper angehören, wie den Lipoiden, den Metallhydroxyden, den Seifen, den Farbstoffen usw.

Auffällig ist aber, daß so viele dieser Stoffe zu den hochmolekularen Verbindungen gehören, ja, daß *von gewissen Gruppen hochmolekularer Verbindungen* (z. B. *Eiweißkörper, Polysaccharide*) *alle bis jetzt bekannte Repräsentanten der Gruppe zu den quellbaren Körpern gehören.* Dies geht so weit, daß, wenn Stoffe einer dieser beiden Gruppen kristallisiert vorkommen, sogar diese Kristalle quellbar sind, und daß sie — wie es scheint — ohne Ausnahme quellbar sind. Auch die in organischen Flüssigkeiten quellbaren Substanzen (wie Kautschuk und Nitrozellulose) sind hochmolekular.

Es muß daher ein Zusammenhang zwischen Quellbarkeit und hohem Molekulargewicht bestehen; obwohl Quellbarkeit auch bei Stoffen von niedrigem Molekulargewicht vorkommt (man denke z. B. an die Metallhydroxyde[1]), scheint doch hohe Molekulargröße die Neigung zum Quellen sehr zu fördern.

4. Begrenzte und unbegrenzte Quellbarkeit. Die quellbaren Körper sind zum Teil *begrenzt quellbar*, zum Teil *unbegrenzt quellbar*. Begrenzt quellbar nennt man sie, wenn die Quellung bei einem Übermaß von Flüssigkeit bei einem bestimmten Quellungsgrad haltmacht. So nehmen gewisse Arten Gelatine 500%, Agar 700%, Kasein 100% Wasser auf, während gewisse Präparate von Zellulose bloß 12%, von Stärke bloß 33% Wasser imbibieren[2]). Diese Werte sind Grenzwerte, denen sich der Wassergehalt zuerst schnell, dann immer langsamer nähert. Den Grenzwert nennt man von altersher das *Quellungsmaximum.*

Die Mehrzahl der quellbaren Substanzen gehört zu den begrenzt quellbaren. Beispiele sind Holz, Stärke, Zellulose, Agar, Chitin, Gelatine, Fibrin, Globulin, Kasein, Elastin, Keratin, Lezithin, Metallhydroxyde, Ferrozyankupfer usw. Von diesen Stoffen sind die meisten in Wasser überhaupt nicht löslich, obwohl einzelne, wie z. B. Agar und Gelatine, doch etwas löslich sind. Wir stehen also vor dem auffälligen Kontrast, daß diese Körper gar nicht von Wasser aufgenommen werden,

---

[1]) Wir werden später noch sehen (II, 1 sub d), daß eben bei den Metallhydroxyden das Bestehen echter Quellbarkeit nicht ganz sicher ist.

[2]) Einen extremen Fall erwähnt C. von Nägeli (Stärkekörner, Zürich 1858, 312); in den gallertartigen Membranen der Nostocaceen, Palmellaceen usw. sind auf einen Teil fester Substanz 200 oder mehr Teile Wasser enthalten; und dennoch sollen das *begrenzt* quellbare Körper sein!

während sie selber bis Hunderte Prozente Wasser aufnehmen! Dieser Kontrast muß irgendwie eng mit dem Wesen der Quellung zusammenhängen. Ich möchte ihn deshalb betonen.

Den begrenzt quellbaren Stoffen stehen die *unbegrenzt quellbaren* gegenüber, welche unbegrenzt Wasser aufnehmen können, und dabei *ganz kontinuierlich* in wässerige Lösungen übergehen. Solche unbegrenzt quellbare Körper sind z. B. Arabisches Gummi, Albumin, Pepton usw. Daß diese Körper wirklich unbegrenzt quellbar sind, sieht man am besten, wenn man ihre wässerigen Lösungen langsam eintrocknet; sie gehen dann *allmählich* in amorph feste über. Legt man sie aber in ein größeres Quantum Wasser als sie aufnehmen können, so schmelzen sie an ihrer Oberfläche durch Lösung ab, während sie zu gleicher Zeit quellen; und in solchen Fällen könnte man unrichtigerweise glauben, daß sie begrenzt quellbar und zu gleicher Zeit gut löslich seien. Hier muß man bestimmen, was Gleichgewichtszustand ist, um sich vor Irrtümern zu schützen.

Gelingt das nicht, so ist es oft sehr schwierig, zu unterscheiden, ob ein Körper begrenzt oder unbegrenzt quellbar ist. Durch gewisse Vorbehandlungen kann z. B. das Sich-schnell-lösen unbegrenzt quellbarer Substanzen sehr beeinträchtigt werden, so daß diese Substanzen dann begrenzt quellbar scheinen können. In vielen Fällen bleibt man im Zweifel; das Verhalten beim langsamen Eintrocknen scheint mir in solchen Fällen am besten zur Orientierung geeignet. Endlich ist es zweifelhaft, ob es immer *möglich* ist, eine prinzipielle Unterscheidung zwischen den beiden Gruppen zu machen[1]).

In den nicht allzu stark gequollenen Zuständen ist *die Quellung unbegrenzt quellbarer Substanzen durchaus die gleiche Erscheinung wie die Quellung begrenzt, quellbarer Körper; sie ist dann den gleichen quantitativen Gesetzen unterworfen,* wie ich zuerst festgestellt habe[2]).

Besonders auffällig ist, daß bei dem unbegrenzt quellbaren Körper *ein kontinuierlicher Übergang von der Quellung in eine andere Erscheinung, die Auflösung besteht.* Das kontinuierliche Übergehen von zwei Erscheinungen ineinander hat sich fast immer als eine fundamentale Tatsache herausgestellt, weil solche Erscheinungen meist eng verwandt oder sogar im Grunde identisch sind.

5. Die quellbaren Körper sind amorph, kristallinisch oder „organisiert". Die Unterscheidung und Abgrenzung dieser Aggregatszustände ist in den letzten Jahren — dank der Einführung einer neuen Untersuchungsmethode, der Röntgenspektrographie — in ein ganz neues Stadium

[1]) Siehe Hans Pohle, Kolloidchem. Beihefte 13, 39—45. 1921, der interessante Beobachtungen an synthetischen Kautschukarten beschreibt, die jede in verschiedenen Modifikationen bestehen können und dann ganz verschiedene Quellungsfähigkeit zeigen.

[2]) J. R. Katz: Die Gesetze der Quellung, Kolloidchem. Beihefte 9, 57—62 usw. (1916).

gekommen, so daß alle früheren Ausführungen über diese Seite des Quellungsproblems jetzt als veraltet zu betrachten sind.

Eine Reihe bis jetzt für amorph gehaltener Niederschläge (z. B. manche Metallhydroxyde[1]) hat sich als mikrokristallinisch herausgestellt. Denn sie haben ein Linienröntgenogramm, dessen Streifen genau am gleichen Ort liegen wie bekannte Substanzen (Oxyde oder Hydroxyde) in gut ausgebildeten Kristallen. Bei den anderen, die kein Linienröntgenogramm geben, besteht dann noch die Möglichkeit, daß sie dennoch kristallinisch sind, entweder weil deren Kristallite zu klein sind, oder weil dieselben aus unbekannten Gründen überhaupt kein Kristallspektrum geben; das letztere ist, wie wir noch weiter unten sehen werden, bei manchen Eiweißkörpern der Fall. Aber natürlich können sie auch wirklich amorph sein, so wie Gläser und unterkühlte Flüssigkeiten echt amorph sind.

Organisierte Körper nennt man die natürlich gewachsenen Gebilde, die anisotrop sind, aber nicht wie Kristalle ebene Begrenzungsflächen zeigen, sondern einen komplizierten, „biologischen" Bau; Beispiele sind Fasern verschiedener Art, Stärkekörner, Sehnen, Borsten, Muskeln. Die Erklärung ihrer Anisotropie bildet eine alte Streitfrage. Während v. Nägeli[2]) annahm, daß es polykristalline Körper sind, deren submikroskopische Einzelkristallite anisotrop sind, und in denen diese Kristallite in gewissen Richtungen geordnet liegen, nahm von Ebner[3]) an, daß die Anisotropie Folge von Spannungen ist (wobei die Moleküle in verschiedenen Richtungen verschieden dicht gehäuft liegen). Die letztgenannte Hypothese ließ sich ebenso gut verteidigen. Solange der gequollene Körper sehr weich ist, bleiben Spannungen nicht bestehen; aber wenn durch Trocknen die Beweglichkeit der kleinsten Teilchen gegeneinander aufgehoben ist, können dieselben nach Aufhören der Spannung nicht ganz in ihren Gleichgewichtszustand zurückkehren; es entsteht *eine künstliche Teilchenorientierung*[4]). Übrigens zeigt der *Kerr*-Effekt, daß auch eine Parallelorientierung von *Molekülen* (hier durch elektrische Kräfte) Anisotropie geben kann, so daß man zu deren Erklärung nicht notwendigerweise Micellen braucht. In dieser Streitfrage hat nun die Röntgenspek-

[1]) F. Haber: Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 55, 1717. 1922. — Niklassen und J. Böhm: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1924.

[2]) C. v. Nägeli: Die Stärkekörner. Zürich 1858, 33 — v. Nägeli und Schwendener: Das Mikroskop. 417—422.

[3]) V. v. Ebner: Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisierter Substanzen. W. Engelmann, Leipzig 1882.

[4]) Vgl. z. B. die interessanten Versuche von H. Ambronn: Ber. d. sächs. Ges. der Wiss. 1891, 394; er fand, daß wenn Gelatineplättchen durch Spannungen während des Trocknens Anisotropie aufgedrängt wird, sie sich nun im magnetischen und elektrischen Felde ähnlich wie anisotrope Kristalle orientieren.

trographie ziemlich entscheidende Argumente geliefert. Einige der oben genannten organisierten Körper zeigten Röntgeninterferenzen, die beweisen, daß in ihnen die Eigenschaften *in drei Richtungen* sich mit bestimmten Identitätsperioden wiederholen. Wenn man die Möglichkeit ausschließen kann, daß es sich um intramolekulare Identitätsperioden (in sehr großen Molekülen, in denen bestimmte Gruppen sich dann in jeder der drei Dimensionen wiederholen müssen) handeln kann, so ist dieser Befund entscheidend. Denn dann müssen alle Substanzen, die ein solches Spektrum geben, wenigstens zum bedeutenden Teil aus kristallinischen Elementen bestehen. Ob man die oben genannte Möglichkeit ausschließen kann, scheint mir aber noch nicht ganz sicher gestellt zu sein; obwohl die Annahme, daß es Kristallinterferenzen sind, zur Zeit viel wahrscheinlicher ist als die andere (siehe III).

Auch gut ausgebildete Kristalle mit schönen ebenen Begrenzungsflächen, können quellbar sein. Auf diese wichtige Tatsache muß ich nochmals die Aufmerksamkeit lenken. Sichergestellt ist das bei manchen Eiweißkristallen (Hämoglobine, Vitelline usw.) und beim basischen Zirkonoxalat[1]). Nicht nur Wasser wird imbibiert, sondern auch gewisse Farbstoffe (sogar elektiv) und alle möglichen in Wasser gelöste Substanzen. Dabei bleibt die regelmäßige Form der Kristalle durchaus erhalten (ebenso bei der Entquellung). Reguläre Kristalle quellen gleich stark in den verschiedenen Richtungen, hexagonale Kristalle in der Richtung der Achse anders als in den Richtungen senkrecht dazu, andere Kristalle je nach der Achsenrichtung verschieden stark. Daß ein gut ausgebildeter Kristall Wasser und gelöste Substanzen wie ein Schwamm aufsaugt, ist so auffällig und abweichend von dem Benehmen anderer Kristalle, daß es Zweifel erregt hat, ob solche Gebilde noch als echte Kristalle zu betrachten sind. NÄGELI hat 1862 die Meinung ausgesprochen[2]) (die damals von vielen Seiten Widerklang fand), daß Gebilde, welche eine so merkwürdig große Imbibitionsfähigkeit zeigen, keine echten Kristalle sein könnten und hat sie als *Scheinkristalle* oder *Kristalloide* von den echten Kristallen unterschieden. Als weiteres Argument für diese Unterscheidung führte er einige (tatsächlich höchst merkwürdige) Beobachtungen an, die er an solchen Kristallen gemacht hatte. Winkel, die auf Grund des Kristallsystems gleich groß sein sollten, zeigen Ab-

[1]) Über die Quellung des „basischen Zirkonoxalats" siehe E. LÖWENSTEIN: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 63, 117. 1909. Leider ist es mir — und mehreren mir bekannten Untersuchern — niemals gelungen, diesen Versuch LÖWENSTEINS zu reproduzieren. Seine Vorschrift zur Darstellung der Kristalle ist ganz ungenügend, da ja Zirkon so leicht basische und komplexe Verbindungen bildet. Es wäre ein wichtiger Beitrag zum Quellungsproblem, wenn jemand eine Vorschrift geben würde, die gestattet, die von LÖWENSTEIN beschriebenen Kristalle darzustellen.

[2]) Sitzungsber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1862, 120—154.

weichungen voneinander, die den Beobachtungsfehler übersteigen! Ein Kristall, das in sehr verdünnter Säure gequollen und dann beim Auswaschen der Säure wieder zusammengeschrumpft ist (alles unter Beibehaltung der Form, der Begrenzung durch flache Ebenen), bleibt dauernd etwas (z. B. 10%) größer als vor dem Versuch! Schimper bestätigte 1878—1880 das Bestehen dieser merkwürdigen Eigenschaften quellbarer Kristalle in einer ausführlichen Untersuchung in P. Groths Laboratorium[1]).

Kristallographen haben dann mehrfach diese merkwürdigen Kristalle untersucht; v. Lang[2]), Schimper, Wichmann[3]), Maillard[4]) haben solche Untersuchungen ausgeführt. Und zwar sind sie alle zu der Schlußfolgerung gekommen, daß es doch *echte* Kristalle sind. Maillard z. B. resumiert 1898 seine vorzügliche Übersicht der damals bekannten Tatsachen mit den Worten: „Es wäre also ein Pleonasmus, von albuminoiden Kristalloiden zu reden; diese Kristalle haben kristalloiden Charakter, weil die Substanzen eiweißartiger Natur sind." Weil sie Eiweißkörper sind, seien sie quellbar usw. Aber sonst seien es typische Kristalle.

Die damals aktuelle Streitfrage wurde nachher vergessen; denn es war damals nicht möglich zu entscheiden oder neue Argumente zu bringen. So verlosch graduell das Interesse der wissenschaftlichen Welt an ihr. Sie wurde aber von neuem aktuell, als 1920 die Anwendung der Röntgenspektrographie zeigte, daß eben *diese Kristalle kein Linienspektrogramm im Röntgenlichte geben*[5]). Soweit mir bekannt, tritt etwas Ähnliches nur bei gewissen metamikten Mineralien und bei metallischem Kalium[6]) auf; sonst geben alle bekannten Kristalle ein Linienröntgenogramm im Debye-Scherrer-Verfahren. Diese quellbaren Kristalle nehmen also auch in dieser Hinsicht eine einzigartige Stellung ein unter den Kristallen. Die Inkonstanz der Kristallwinkel usw. habe ich dann so erklärt, daß *das Gitter dieser Kristalle nicht regelmäßig genug ist, um Kristallinterferenzen zu geben* (so daß hochgradiger Röntgenastetismus vorliegt), *obwohl sich äußere ebene Begrenzungsflächen ausbilden*. Es gelang mir zu zeigen[7]), daß das Fehlen

---

[1]) Untersuchungen über die Proteinkristalloide der Pflanzen. Diss. Straßburg 1878; Zeitschr. f. Kristallographie 1880.

[2]) In A. Rollet, Versuche und Beobachtungen am Blut, Sitzungsber. der Wiener Akad. d. Wiss. Bd. 46, 2. Abt. 65—68 (1863) bearbeitete V. von Lang den kristallographischen Teil.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie, 27, 575—593. 1899.

[4]) Revue générale des sciences pures et appliquées. 1898, 608—614.

[5]) P. Scherrer: in R. Zsigmondys Lehrbuch der Kolloidchemie. (Otto Spamer, Leipzig), III. Aufl. 1920. — R. O. Herzog und W. Jancke, Naturwissenschaften. 9, 320. 1921.

[6]) R. Wyckoff: Am. Journ. of Science, 5, 455. 1923.

[7]) J. R. Katz: Über das Röntgenspektrum quellbarer Kristalle, Physikal. Zeitschr. Herbst 1924.

eines Linienspektrogramms nicht etwas Zufälliges ist, das etwa durch Trocknen oder andere Mißhandlungen der Kristalle eintritt, sondern auch bei Kristallen gefunden wird, die feucht ohne irgendwelche Verzerrungen, oder sogar in ihrer Mutterlauge untersucht werden[1]).

NÄGELI glaubte eine Mizellarstruktur der quellbaren Kristalle annehmen zu müssen, um die oben beschriebenen auffälligen Eigentümlichkeiten erklären zu können. Statt Moleküle seien es also kleine Kriställchen, die hier nach einem Raumgitter angeordnet seien! Die Röntgenspektrographie hat diese — schon ziemlich forzierte — Theorie *nicht* bestätigt. Ein Pulver, dessen Kristalle aus solchen Kriställchen bestehen, müßte ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm mit scharfen linienförmigen Interferenzen geben. Statt dessen besteht das Diagramm aus einem „amorphen Ring", wie es Flüssigkeiten zeigen. Ist nicht die *Quellung — welche man sich dann im Gegenteil intermolekular vorstellen müßte — die Ursache, daß das Gitter sich nicht regelmäßig genug ausbildet?* Quellung macht solche Kristalle weich (statt hart und spröde), erhöht damit die Beweglichkeit der Moleküle im Kristallgebäude (siehe auch III, und Abb. 15).

6. Die Flüssigkeiten, welche imbibiert werden können. Praktisch ist vor allem die Quellung in Wasser und wässerigen Lösungen bedeutend geworden, weil die Polysaccharide und Eiweißkörper fast ausschließlich diese Flüssigkeiten imbibieren; organische Flüssigkeiten werden von denselben meistens gar nicht aufgenommen. Doch quellen die Eiweißkörper auch in Phenolen.

Aber *Kautschuk* quillt mächtig in Äther, CS_2, und in vielen anderen organischen Flüssigkeiten, ja sogar in flüssiger Kohlensäure[2]).

Nitrozellulosen quellen in Alkoholäther, in Azeton, in Amylazetat, in Nitroglyzerin und in vielen anderen organischen Flüssigkeiten. Auch *Azetylzellulose* quillt in vielen organischen Flüssigkeiten.

Es ist noch zu bemerken, daß die Gesetze der Quellung in organischen Flüssigkeiten, die meistens wenig oder nicht assoziieren, anders ausfallen könnten als beim stark assoziierenden Wasser. Untersuchungen über den Einfluß der Assoziation auf die Quellung besitzen wir nicht; sie wären sehr erwünscht. Von den Quellungen in unvermischten Quellungsmitteln ist nur die Quellung in Wasser ausführlich studiert worden.

7. Die Quellungsfähigkeit in ihrem Verband mit Verschmelzbarkeit und Plastizität. Trocknet man irgendeinen gelatinösen Niederschlag aus, so schrumpft er zwar zusammen, aber aus ihm entsteht nicht notwendig ein quellbarer Körper. Es kann ein poröser Körper oder auch ein kaum zusammenhängendes Pulver entstehen. *Was ist es denn,*

[1]) Eine sehr schöne Übersicht der *möglichen* Erklärungen für das Fehlen eines Linienspektrogramms gibt H. FREUNDLICH in der II. Auflage seiner Kapillarchemie (Akad. Verlagsges. 1922), 999.

[2]) O. LEHMANN: Molekularphysik. I, 547.

das in solchen Fällen einen echten quellbaren Körper entstehen läßt? Wir wissen es nicht. Eben hier sind neue Versuche dringend notwendig.

Wichtige Einsicht gibt — scheint mir — hier das Studium der Mehle und gewisser Tone. Beide können durch Kneten mit Wasser aus einem zusammenhanglosen Pulver zu typischen quellbaren Körpern gemacht werden. Man beobachtet dabei drei merkwürdige Eigenschaften, wodurch sich ein solcher Körper von einem gewöhnlichen feuchten Pulver (z. B. nassem Sand) unterscheidet: Verklebbarkeit, Verschmelzbarkeit, Plastizität. Die Einzelteilchen von Mehl oder Ton bekommen durch die Durchnässung diese Vermögen die sie im trockenen Zustande nicht besaßen. Sie verkleben miteinander, verschmelzen bei der mechanischen Bearbeitung zu größeren Teilchen, in denen die ursprünglichen nicht mehr zu erkennen sind, und bilden dann eine merkwürdige plastische Substanz. Und zwar lehrt mikroskopische Untersuchung, daß auch die einzelnen Körner plastisch geworden sind. Die drei Eigenschaften hängen offenbar zusammen, aber wir wissen nicht wie.

Warum bildet das eine Pulver (Mehl, Ton) einen zusammenhängenden quellbaren Körper, und das andere Pulver (fein pulverisierter Quarz z. B.) nicht? Liegt das bloß an der Teilchengröße? Oder spielt die Form der Teilchen eine ausschlaggebende Rolle (damit sie sich ineinander verhaken können; oder aus großen und kleinen Teilchen bestehen, so daß leicht alle Zwischenräume ausgefüllt werden)? Oder ist eine Kittsubstanz vorhanden? (Und was macht eigentlich das Wesen eines Klebstoffs aus?)

Oder wird das Wasser in diese Teilchen selber aufgenommen? (etwa als feste Lösung), so daß die Plastizität und Verschmelzbarkeit schon im einzelnen kleinsten Teilchen vorhanden ist?

Ein gründliches Studium speziell der Mehle und der Tone könnte hier große Klärung bringen. Bis dahin ist manches an den quellbaren Körpern noch sehr rätselhaft; z. B. auch die Frage, warum Wasser so schnell in solche Körper hineindiffundiert, während sonst die Diffusion im festen Zustande so langsam geschieht.

8. Quellbare Körper und Gele. Ein solches Studium würde auch Klarheit bringen in die Beziehung der quellbaren Körper zu den Gelen. Die Kolloidchemie hat uns schon vieles über Gele und Gelstruktur gelehrt, und manches davon wäre sofort auf die quellbaren Körper anwendbar, wenn wir nur wüßten ob sie einfach als Gele zu betrachten sind. Bei künstlich aus Lösungen dargestellten amorphen quellbaren Körpern ist es schwer sie anders wie als Gele aufzufassen. Gequollene Kristalle mit gut ausgebildeten ebenen Begrenzungsflächen sind aber viel eher als echte homogene Phasen zu betrachten. Hier ist noch vieles dunkel. Jedenfalls ist es voreilig, die Quellung als eine Erscheinung zu betrachten, die bloß bei Gelen vorkommt[1]).

[1]) Ich halte es daher nicht für richtig, wenn Wo. Ostwald in seinem Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Th. Steinkopf, 1922, S. 87) die Quellung

9. Die Doppelbrechung quellbarer Körper. Wir haben schon gesehen, daß diese Doppelbrechung in vielen Fällen zum großen Teil auf der kristallinischen Beschaffenheit der Einzelteilchen (Mizellen) beruht. (Obwohl die Möglichkeit nicht ganz abgewiesen werden konnte, daß die doppelbrechenden Einzelteilchen die *Moleküle* des Körpers sind.) Diese Einsicht verdanken wir der Anwendung der Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode. Dadurch bekommen ältere Untersuchungen über Doppelbrechung — deren Deutung bisher nicht zwingend war — neue Bedeutung.

Speziell H. Ambronn[1]) hatte diesen Sachverhalt schon vor der Anwendung dieser Methode immer wieder verteidigt und es wahrscheinlich zu machen versucht, daß noch eine zweite Doppelbrechung, eine *Stäbchendoppelbrechung* im Sinne O. Wieners, sich zu der Mizellardoppelbrechung addiert. In einzelnen Fällen besteht vielleicht auch noch eine echte *Spannungsdoppelbrechung* im Sinne v. Ebners (bei der die Dichte vergrößert wird, in der die Moleküle gehäuft liegen); sehen wir aber vorläufig von dieser letzten Komplikation ab. Wenigstens in vielen Fällen wird die akzidentelle Doppelbrechung, die v. Ebner durch Spannungen erklären wollte, auf Stäbchendoppelbrechung und Mizellardoppelbrechung (durch Gleichrichtung von stäbchenförmigen Elementen) zurückzuführen sein.

Nach O. Wiener[2]) kann eine aus isotropen Teilchen aufgebaute Substanz doch Anisotropie zeigen, wenn sie aus parallel gerichteten Stäbchen von einer Dimension, die klein ist im Vergleich zu der Wellenlänge des gebrauchten Lichtes, besteht; sie verhält sich dann wie ein *positiv* einachsiger Kristall (optische Achse parallel der Stäbchenachse). Und zwar hängt in einem solchen Falle die Stärke der Anisotropie ceteris paribus von der Differenz der Brechungsexponenten der Stäbchen und der Zwischensubstanz ab. Haben Stäbchen und Zwischenmasse gleiche Brechungsindizes, so wird das System *isotrop*. Durchtränkt man ein solches aus isotropen Stäbchen bestehendes System mit Flüssigkeiten von zunehmendem Brechungsindex (wobei man mit solchen anfängt, deren Brechkraft kleiner ist als jene der Stäbchen), so läßt sich der Verlauf der

---

definiert als die Flüssigkeitsaufnahme eines festen Körpers, die zur Entstehung einer Gallerte führt. (Es sei denn, daß man auch homogene Phasen Gallerten nennen will.)

[1]) Eine Übersicht über die Arbeiten H. Ambronns und seiner Schüler findet man in den beiden folgenden Aufsätzen: H. Ambronn: Über die akzidentelle Doppelbrechung in Zelloidin und in der Zellulose. Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse, 1919 — A. Möhring: Beiträge zur Frage nach dem Wesen der Doppelbrechung organisierter Substanzen. Zeitschr. f. Wiss. und Industrie. 1. Jahrg. 1922, 51.

[2]) O. Wiener: Zur Theorie der Stäbchendoppelbrechung. Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss., Math.-physik. Klasse, 61, Sitzung vom 19. Juli 1909; Abh. d. Ges. 32, Nr. 6. 1912.

Stäbchendoppelbrechung an einer Kurve (S) überblicken (Abb. 1)[1]: man markiert auf der Horizontalen, nach rechts steigend, die Brechungs-

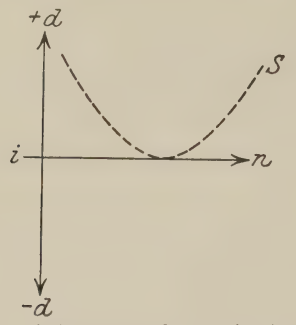


Abb. 1. Schema für den Verlauf reiner Stäbchendoppelbrechung (S) bei Durchtränkung des Stäbchensystems mit Flüssigkeiten vom steigenden Brechungsindex $-n$; i Linie der Isotropie $+d$ positive, $-d$ negative Doppelbrechung.
(Aus Naturw. XII, 297, 1924, Abb. 3).

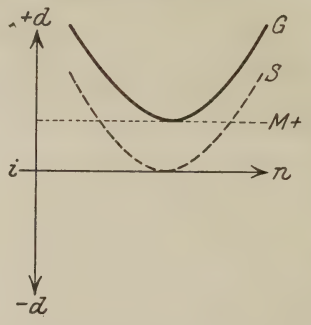


Abb. 2. Schema für das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung (S) mit positiver Mizellardoppelbrechung ($M+$) zur Gesamtdoppelbrechung G (im übrigen vgl. Abb. 1).
(Aus Naturw. XII, 297, 1924).

indizes n der benutzten Imbibitionsflüssigkeiten als Abszissen, trägt die Stärke der Doppelbrechung des Systems bei der jeweiligen Flüssigkeit als Ordinate ein und verbindet dann die Endpunkte der Ordinate durch eine Kurve. Positive Doppelbrechung wird oberhalb ($+d$), negative ($-d$) unterhalb der Linie i verzeichnet. Man sieht, daß bei steigendem Brechungsindex der Imbibitionsflüssigkeit die Stärke der Stäbchendoppelbrechung zunächst sinkt, den Wert Null erreicht und dann wieder ansteigt, wobei der optische Charakter stets positiv bleibt. Dort, wo die Kurve die Horizontale berührt, also das System isotrop ist, haben Stäbchen und Imbibitionsflüssigkeit gleichen Brechungsindex.

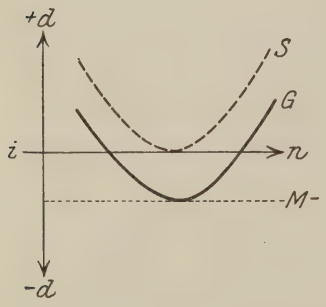


Abb. 3. Schema für das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung (S) mit negativer ($M-$) zur Gesamtdoppelbrechung G (im übrigen vgl. Abb. 1).
(Aus Naturw. XII, 298, 1924).

Ganz anders wird der Verlauf der Doppelbrechung bei solchen Imbibitionsversuchen, wenn die *Stäbchen selbst doppelbrechend* sind. Ist der optische Charakter der Stäbchen *positiv* (Abb. 2), bezogen auf ihre Länge, so addiert sich zu jedem Punkte der Kurve S

[1]) Diese Abbildungen und deren Beschreibung sind einem Aufsatz W. J. Schmidts entlehnt (Naturwissenschaften **12**, 297—298. 1924).

noch der konstante (von der Imbibitionsflüssigkeit unabhängige) Betrag der positiven Mizellardoppelbrechung $M+$, so daß sich als *Gesamtdoppelbrechung* die Kurve G ergibt: d. h. es kann durch Imbibition nicht mehr Isotropie des Systems erzielt werden, vielmehr nur eine Senkung der positiven Doppelbrechung; sie erreicht ihr Höchstmaß, wenn Stäbchen und Flüssigkeit gleichen Index haben; dann ist die Stäbchendoppelbrechung beseitigt und die positive Mizellardoppelbrechung tritt rein zutage.

Ist der optische Charakter der Stäbchen aber *negativ* (Abb. 3), so ist an jedem Punkt der Kurve S der konstante Wert der negativen Mizellardoppelbrechung $M-$ in Abzug zu bringen; für den Verlauf der Gesamtdoppelbrechung erhalten wir die Kurve G. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß sie *zweimal* die Linie der Isotropie durchschneidet, d. h. *im Verlauf des Imbibitionsversuches kehrt sich der optische Charakter zweimal um.* An den Schnittpunkten der Kurve G mit i sind Stäbchen- und Mizellendoppelbrechung gleich stark, kompensieren sich aber kraft ihres entgegengesetzten Zeichens. Am tiefsten Punkt der Kurve G stimmen die Brechungsindizes von Flüssigkeit und Stäbchen überein: die Stäbchendoppelbrechung ist aufgehoben, die negative Mizellardoppelbrechung allein wirksam.

Diese Betrachtungen gelten nur für monochromatisches Licht. Für weißes Licht fallen die Effekte der Lichtarten verschiedener Wellenlänge übereinander und geben zu sogenannten anomalen Interferenzfarben Anlaß. Deren Beschreibung würde uns hier zu weit führen; ich verweise nach den Beschreibungen von H. Ambronn, A. Möhring und W. J. Schmidt[1]).

Dies alles gilt sowohl für tierische wie für vegetabilische Substanzen mit Faserstruktur; und zwar zeigen noch die mikroskopisch sichtbaren Fibrillen dieser Fasern die gleichen Erscheinungen. Die Hohlräume zwischen den Stäbchen müssen von molekularer bis submikroskopischer Größe sein.

Ambronn zeigte nun weiter, daß auch bei verschiedenen *kolloidalen Substanzen, die an sich nicht doppelbrechend sind, aber es durch Dehnung werden,* die Stärke und der Charakter ihrer Doppelbrechung dann vom Brechungsindex des Imbibitionsmittels abhängen und *sich im einzelnen ganz so verhalten, wie es für das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung mit positiver (Zellulose) oder negativer (Zelloidin) Mizellardoppelbrechung zu erwarten ist.* Daraus schloß er, daß diese Körper aus doppelbrechenden Stäbchen aufgebaut sein müssen, aber aus Stäbchen, die regellos verteilt statt parallel gerichtet sind. Zug und Druck wirken dann gleichrichtend auf diese Stäbchen und erzeugen dadurch die Doppelbrechung. Nähere Untersuchungen müssen lehren, inwieweit überhaupt

[1]) loc. cit.

noch Raum bleibt für die damals von v. Ebner verfochtene dritte Erklärungsmöglichkeit, nach der die Anisotropie entstehen kann, wenn (an sich isotrope) Teilchen (seien es Mizellen oder Moleküle) sich unter dem Einfluß der Zugkräfte so lagern, daß sie in verschiedenen Richtungen ungleiche Abstände einhalten (wobei jetzt abgesehen werden muß von solchen Verschiedenheiten der Abstände, die nur durch Drehung der Längsachsen der Teilchen entstehen, ein Unterschied, der zur Zeit v. Ebners noch nicht so klar gemacht wurde).

Diese wichtigen Untersuchungen von H. Ambronn und seinen Schülern — deren Schlußfolgerungen, wie gesagt, erst durch die Einführung der Röntgenspektroskopie als neue Untersuchungsmethode zwingend geworden sind — würden für das Quellungsproblem noch viel wichtiger sein, wenn sie in jedem Falle genau festgestellt hätten, ob die Imbibition den Charakter einer Quellung trug. Denn das ist nicht selbstverständlich. Es besteht nämlich auch die Möglichkeit, daß in vielen Fällen *durch die Imbibition* neue Hohlräume entstanden sind und die Imbibitionsflüssigkeit *in diesen* aufgenommen wird; die Stäbchenstruktur könnte dann ein Kunstprodukt sein, wenigstens die beobachtete Stäbchenstruktur. Diese Komplikation könnte besonders dann auftreten, wenn die Imbibitionsfähigkeit für die untersuchte Flüssigkeit durch eine geeignete Vorbehandlung *künstlich erhöht* worden ist. Diese Vorbehandlung besteht meistens darin, daß man erst quellen läßt in einer Flüssigkeit, welche sehr stark imbibiert wird, und dann dieselbe verdrängt durch eine mit ihr gut mischbare Flüssigkeit, die an sich nicht oder viel schwächer imbibiert werden würde, eventuell dieses Verfahren mehrmals wiederholt.

Sowohl bei den Kritiken der Arbeiten O. Bütschlis über Gelstrukturen wie bei den Diskussionen über die Bedeutung feiner histologischer Strukturen ist aber wiederholt gezeigt worden, daß eine solche Vorbehandlung durch Schrumpfung oder Entmischung neue Strukturen mit zahllosen kleinen Rissen und Kanälen entstehen lassen kann. Bei einer Wiederholung der Versuche mit zielbewußtem Ausschließen dieser Komplikation könnten eben Messungen über die Abhängigkeit der Anisotropie quellbarer Körper von den Eigenschaften oder der Menge der Imbibitionsflüssigkeit zu wichtigen Beobachtungen über Quellung führen.

Mit der optischen Anisotropie eng verwandt sind die Spaltbarkeit und die polare Quellung, beide noch wenig untersuchte Tatsachengruppen, über die in der älteren biologischen Literatur manches zu finden ist, das es sehr lohnen würde, mit den jetzigen Untersuchungsmethoden näher zu erforschen. Dagegen liegen wichtige Untersuchungen vor über die Frage, ob in optisch anisotropen quellbaren Körpern auch *die aufgenommene Flüssigkeit polar gerichtet wird.* Wenn nämlich eine Komponente der Imbibitionsflüssigkeit stark gefärbt ist und elektiv aufgenommen wird, tritt in vielen Fällen — wie es scheint nicht immer —

eine polare Bindung des Farbstoffs ein, die sich in *Dichroismus* der gefärbten Faser[1]) äußert. Beleuchtet man z. B. eine mit Kongorot gefärbte Ramie mit polarisiertem weißen Licht unter dem Mikroskop, so hat die Faser bei einem bestimmten Stand des Nikols eine tief gelbrote Farbe, während sie bei einem um 90° verschiedenen Stand des Nikols nahezu farblos erscheint. Ebenso hat eine in Hydratzellulose umgesetzte und dann mit Jodjodkalium gefärbte Ramie bei einem gewissen Stand des Nikols eine schwarzblaue Farbe, bei 90° Drehung ist sie braun bis farblos. AMBRONN[1]) glaubte diese Erscheinungen erklären zu können durch die Annahme, der Farbstoff kristallisiere auf der Oberfläche der Fasermizellen aus und diese Kriställchen seien gerichtet; er führte einige interessante Argumente für diese Auffassung an. Die Röntgenspektroskopie hat aber diese Auffassung nicht bestätigt. Eine mit Jod maximal gefärbte, merzerisierte Ramie zeigt z. B. keine Spur von Jodiuminterferenzen, obwohl eben dieses Objekt solche hätte zeigen müssen. Denn nach einem Braggschen Gesetz verhält sich die Intensität des von den einzelnen Atomen abgebeugten Lichtes wie die Quadrate der Atomnummer, so daß das Jodium verhältnismäßig sehr viel stärker „reflektieren" müßte als die Zellulose; ein paar Prozent Jodium hätten sich schon sicher zeigen müssen. Höchstens könnte man annehmen, die Jodkristalle seien zu klein um Interferenzen zu geben[2]). Aber viel wahrscheinlicher ist es, daß das Jodium entweder in *gerichteter Adsorption* (im Sinne von LANGMUIR[3]) und HARKINS[4])) gebunden ist[5]), oder als

[1]) H. AMBRONN: Wiedem. Ann. **34**, 340. 1888; Ber. d. deutschen botan. Ges. **6**, 226. 1888 und **7**, 103. 1889; Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss., Math.-physik. Klasse, **40**, 613. 1896; Gött. Nachr. d. Math.-physik. Klasse 299. 1919.

AMBRONN entdeckte als höchst interessante Parallele, daß manche Kristalle, die im schwarzen Raum der Newtonschen Ringe zwischen Deckglas und Objektglas auskristallisieren, Dichroismus zeigen (Jod, Gold, Silber) auch wenn größere Kristalle derselben Substanzen nicht dichroitisch sind; und daß dieser Dichroismus die gleichen Farben zeigt als wenn die Substanzen die Faser färben. Er glaubte weiter feststellen zu können, daß nur solche Substanzen dichroitisch färben, die in Kristallform Dichroismus zeigen, was aber von anderer Seite widersprochen wurde, z. B. von H. BEHRENS. Diese merkwürdigen Tatsachen verdienen sehr, näher studiert zu werden. (Siehe auch R. ZSIGMONDY, Kabillarchemie, 4. Aufl. 334.)

[2]) Dagegen redet aber, daß es SCHERRER gelang, noch schöne Interferenzen von Goldkriställchen zu bekommen, die bloß 4—5 Atome in jeder Richtung besaßen und daß die Lage dieser Interferenzen durchaus zusammenfiel mit denen von Gold „in Masse" (matter in mass, Gibbs). (R. ZSIGMONDY: Kolloidchemie, Spamer, Leipzig 1922, 4. Aufl., 406).

[3]) LANGMUIR: Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 2221. 1916; **39**, 1848. 1917.

[4]) HARKINS mit verschiedenen Mitarbeitern, siehe ebendort **39**, 354, 541. 1917; **42**, 700. 1920; **43**, 35. 1921.

[5]) Nach wichtigen Beobachtungen von R. O. HERZOG und W. JANCKE: Naturwissenschaften **9**, 320. 1921, geben adsorbierte Stoffe keine eigenen Interferenzen.

feste Lösung vom Typus, in dem die aufgenommene Substanz eine feste Stellung im Raumgitter der Kristalle einnimmt[1]). Solche Auffassungen stimmen auch besser überein mit unseren sonstigen Auffassungen über Färbung als die Annahme eines Auskristallisierens des Farbstoffs als Ursache der Färbung mit Farbstoffen. Dagegen scheint mir eine orientierte Einlagerung kleinster Kristalle annehmlich bei den Färbungen der Faser mit *Au* oder *Ag* (Tränkung der Faser mit Metallsalz und Reduktion[2]). Es wäre von größter Wichtigkeit durch Anwendung geeigneter Wellenlängen (vielleicht im Ultrarot) festzustellen, ob auch bei der Quellung in reinem Wasser Dichroismus auftritt, der von gerichteten Wassermolekülen herrührt. Denn bei allen Rechnungen über die quantitativen Gesetze der Quellung wäre ein solcher Richtungseffekt als bedeutender Faktor in Rechnung zu setzen.

Von großer Bedeutung für alle Probleme der Anisotropie sind auch die Beobachtungen über die Abhängigkeit der Anisotropie vom Quellungsgrad, die schon v. Ebner angestellt hat. So zeigten z. B. Sehnen[3]) beim Trocknen ein starkes Sinken der Interferenzfarbe (z. B. von Himmelblau 2. Ordnung zu Strohgelb 1. Ordnung). Dabei nimmt aber die Sehne sehr erheblich an Dicke ab. Vergleicht man nun eine feuchte Sehne, deren Durchmesser nach mikrometrischen Bestimmungen einer anderen getrockneten Sehne gleich ist, so überzeugt man sich leicht, daß die trockene Sehne bei gleichem Durchmesser bedeutend *stärker* doppelbrechend ist als die feuchte. Es überlagern sich daher zwei Einflüsse auf die Anisotropie: die Abnahme der Dicke durch die Entquellung und die Änderung der spezifischen Anisotropie. Beide sind sorgfältig zu trennen. Ähnliche Beobachtungen machte v. Ebner bei anderen anisotropen gequollenen Substanzen. Es wäre erwünscht, daß solche Bestimmungen quantitativ als Funktion des Quellungsgrades wiederholt würden.

10. Die Theorien zur Erklärung der Quellung. Zwei Theorien streiten seit altersher um den Vorrang. Sie wurden anfänglich nicht so scharf getrennt; später wurden sie einander klar gegenüber gestellt. Die moderne Kolloidchemie zeigte dann die Schwierigkeiten einer solchen scharfen Trennung.

Nach der einen Auffassung, die schon 1803 von Berthollet erwähnt wird, und die später auch von einzelnen Physiologen — vor allem von

---

[1]) Siehe J. R. Katz und H. Mark: Roentgenspektrografische Untersuchungen bei einigen Substanzen, die ein Debye-Scherrer-Diagramm geben. Zitt. Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, März 1924; dieselben: Physikal. Zeitschr.; wo auch gezeigt wurde, daß vielleicht das Wasser in der anderen Art in Inulinkristallen gebunden ist.

[2]) Über solche Färbungen siehe auch E. Kolbe, Diss. Jena 1912.

[3]) loc. cit. 50—55. Auch über die Quellung in verdünnten Säuren und Alkalien werden dort Beobachtungen mitgeteilt.

Hugo de Vries — angenommen wurde[1]), beruht die Quellung auf einer *molekular-dispersen* Verteilung der Quellungsflüssigkeit im festen Körper. „Die Moleküle der Flüssigkeit verteilen sich gleichmäßig zwischen die Moleküle des festen Körpers", sagt Hugo de Vries. Dabei werden die — sehr beträchtlichen — Kohäsionskräfte des festen Körpers überwunden und diese sind es, welche den Grad der Quellung beschränken. Gleichgewicht wird eintreten, wenn diese Kräfte den Attraktionskräften womit das Wasser angezogen wird die Wage halten. In neuerer Terminologie kann man diese Auffassung formulieren: Die Quellung beruht auf der Bildung einer festen Lösung des Wassers im quellbaren Körper (oder: auf der Bildung einer molekular-dispersen festen Lösung). Da das Henrysche Gesetz und der Nernstsche Verteilungssatz nicht gelten, hat diese feste Lösung dann — wie ich 1911 gezeigt habe[2]) — nicht den Charakter einer idealen verdünnten Lösung, sondern den einer *idealen konzentrierten Lösung* (im Sinne W. Nernsts). Physikalisch bedeutet das, daß das Eindringen der Flüssigkeit in den festen Körper nicht eine Folge der Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle (des Diffussionsdranges, ist) sondern eine Folge der Anziehung. Diese Schlußfolgerung deckt sich übrigens vollkommen mit den Auffassungen der Physiologen, wie Hugo de Vries, die die molekular-disperse Verteilung angenommen haben, ist nur eine schärfere, thermodynamische Formulierung derselben Auffassungen. (Ich verweise übrigens auf den Abschnitt Thermodynamik der Quellung in diesem Aufsatz.)

Für diese Auffassung redet vor allem *die weitgehende Analogie in den quantitativen Gesetzen von Quellung und Auflösung*, deren Existenz ich 1910 nachgewiesen habe[3]). Die Form der Isotherme ist bei amorphen quellbaren Körpern die gleiche wie bei vergleichbaren mischbaren Flüssigkeiten; und die gleiche bei quellbaren Kristallen wie bei den kuriosen Kristallen von niederem Molekulargewicht, bei denen der Wassergehalt nach einer kontinuierlichen Funktion vom Wassergehalt abhängt (Oxalate von Cerium und seltenen Erden, Zeolithen, Strychninsulfat, Querzitrin und andere Flavonolderivate, basisches Zirkonoxalat usw.). Ebenso steht es mit der Form der Gesetze, nach welchen Quellungswärme und Volumkontraktion vom Quellungsgrad abhängen; sie haben durchaus die gleiche Form wie die Gesetze, nach

[1]) Auch der Physiker H. A. Lorentz nahm in seinem Lehrbuch der Physik (Leerboek der Natuurkunde, 2. Aufl., I. Teil, 419) diese Erklärung an.

[2]) J. R. Katz: Vortrag auf der Deutschen Bunsen-Gesellschaft f. angewandte physikalische Chemie, Kiel 1911 (Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 800—805). — Nernst-Festschrift 1912, 201—214. W. Knapp, Halle. Siehe auch Gesetze der Quellung, Kolloidchem. Beihefte 9, 169—171. 1916, wo dieses Thema ausführlich diskutiert wurde.

[3]) J. R. Katz: Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, Nov. und Dec. 1910; Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 800—805.

welchen Mischungswärme und Volumkontraktion vom Mischungsgrad abhängen. Endlich — und das scheint mir besonders merkwürdig, weil auf Grund der anderen Hypothese schwer zu erklären — *ist das Verhältnis von Volumkontraktion c und Wärmeentwicklung W* $\left(\frac{c}{W}\right)$ *bei allen quellbaren Körpern und bei den vergleichbaren Gemischen von der gleichen Größenordnung, liegt nämlich zwischen den Grenzen* 10×10^{-4} und 30×10^{-4} [1]). Und als *Arbeitshypothese* beim Voraussagen von quantitativen Quellungsgesetzen ist diese Hyothese bei weitem die fruchtbarere: die andere versagt da vorläufig noch fast ganz.

Nach der zweiten Auffassung, die C. v. Nägeli im Jahre 1858 zuerst formuliert hat (in seinem Buch Die Stärkekörner, S. 33) und die in den letzten zwanzig Jahren sehr viele Verteidiger gefunden hat, ist das Wasser nicht molekular-dispers, sondern *mizellar-dispers* verteilt: *es soll nicht zwischen die einzelnen Moleküle, sondern zwischen diejenigen Mizellen eindringen, deren Existenz auf Grund der Doppelbrechungserscheinungen angenommen wurde* (siehe unter 9) [2]). Diese Mizellen seien, wenigstens bei doppelbrechenden Körpern, *Kristalle* von submikroskopischer bis amikroskopischer Größe und ziehen durch Oberflächenadsorption Wasser an, das wie eine Hülle das Teilchen umgibt. Es ist noch eine offene Frage, ob Adsorptionsschichten von mono- oder von polymolekularer Dicke sind [3]); aber jedenfalls sind sie nur wenige Molekülschichten dick. Es ist überdies wahrscheinlich, daß eben Wassermoleküle — mit ihrem ausgesprochenen Dipolcharakter [4]) — meist *gerichtet adsorbiert werden.*

Der Bildung dieser Wasserhüllen wird entgegengearbeitet durch die große Nähe, in der die Mizellen zueinander liegen und die an vielen oder den meisten Stellen die Bildung einer vollständigen Absorptionsschicht nicht zuläßt. Denn nur wenn die Mizellen einander *sehr* nahe liegen ist die große Kohässion erklärlich, die viele quellbare Körper auszeichnet. Die Kräfte, welche die Mizellen zu einem Ganzen verbinden, wirken daher der Ausbildung vollständiger Adsorptionsschichten entgegen, und die enstehende „Quellung" ist die Resultante dieser beiden Kräfte. Besser ist es eigentlich, hier nicht von Kräften zu reden, sondern von der Abnahme der freien Energien, aber ich werde mich hier an dem anschaulichen Bilde halten.

---

[1]) Nebenbei ergab sich das auffällige Ergebnis, daß *die Gesetze von Quellung oder von Mischung weitgehend dieselben sind im kristallinischen und im amorphen Zustande*, auch in der Größenordnung von $\frac{c}{W}$.

[2]) Ich werde die Hypothese in ihrer *jetzt* aktuellen Form beschreiben.

[3]) Eine ausführliche Diskussion über diese Frage findet man in H. Freundlichs Kapillarchemie II. oder III. Auflage, 165—177.

[4]) Über molekulare Dipole siehe z. B. die zusammenfassende Übersicht in W. Gerlach: Materie, Elektrizität, Energie, 31—37. Th. Steinkopf 1923.

Aus dieser Darstellung ergibt sich, daß es — auch wenn man die Mizellarhypothese der Quellung annimmt — *jedenfalls unrichtig ist, die Wasseraufnahme in quellbare Körper mit Oberflächenadsorption zu identifizieren* (wie es in namhaften Lehrbüchern leider noch geschieht). Denn selbst *wenn* das Wasser durch Oberflächenschichtbildung gebunden wird, so haben wir *doch* noch mit etwas ganz anderem als reine Oberflächenadsorption zu tun, nämlich mit einer *Oberflächenadsorption, die von den Kohäsionskräften des quellbaren Körpers eingeschränkt und entgegengearbeitet wird.* Diese Kohäsionskräfte sind bekanntlich ungeheuer groß und man darf das Problem nicht einfach übergehen. Wie dominierend die Rolle dieser Kräfte im Bilde der Quellung ist, ergibt sich aus der von mir festgestellten Regel, daß bei verschieden dargestellten quellbaren Körpern der gleichen Grundsubstanz — z. B. Hydratzellulose aus Viskose — oder nach verschiedenen Vorbehandlungen *die Quellbarkeit und die im wasserfreien Zustand gemessene Dehnbarkeit einander parallel gehen*[1]). Es ist daher sicher unrichtig, wenn man die Wasseraufnahme in typische quellbare Körper wie Stärke, Baumwolle oder Flanell (Wolle) einfach als Oberflächenadsorption behandel und sogar klassifiziert, auch dann, wenn man für diese Körper die Mizellarhypothese als gültig annimmt[2]).

Aber es steht heute gar nicht fest, ob die Mizellarhypothese die richtige ist. Das wird heutzutage von vielen zu leichtfertig angenommen. Die Mizellarhypothese genießt zwar große Popularität. Aber ob sie oder die Lösungshypothese die richtige Erklärung der Quellung gibt, ist eben die wichtigste Frage des Quellungsproblems. Sie ist noch nicht entschieden. Es liegen Hinweise nach beiden Richtungen vor, worüber wir nächstes Jahr im II. Teil dieser Abhandlung noch ausführlich diskutieren werden. Auch hat man kein Recht zu glauben, daß der Dispersitätsgrad der Wasserverteilung bei den verschiedenen quellenden Körpern immer der gleiche ist. Vorläufig liefert die Röntgenspektrographie, wie wir im III. Abschnitt sehen werden, viel eher Hinweise, daß *beide* Hypothesen richtig sein können, je nach dem Fall. Wir müssen daher vorläufig die Frage anders stellen, nämlich so: *Welche der beiden Hypothesen kommt in jedem einzelnen Fall der Wahrheit am nächsten?* [3])

Übrigens sind die Fragen von Färbbarkeit und von sogenannter „Adsorption" in quellbaren Körpern vom eigentlichen Quellungsproblem vorläufig nicht ohne Willkür zu trennen. Wir werden sie daher mit behandeln müssen.

[1]) Siehe auch im Abschnitt Die Änderungen der Kohäsion bei der Quellung. (Abschnitt VI.)

[2]) Hier bin ich in Widerspruch z. B. mit Trouton und mit Orme Masson. Ihr Standpunkt scheint mir aus den oben genannten Gründen unhaltbar (siehe auch H. Freundlich, Kapillarchemie, II. Aufl. 220—223).

[3]) So hat W. Pfeffer schon 1897 die Frage gestellt (Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. W. Engelmann, Leipzig. 1897. I, 59—72).

11. Über die Schwierigkeit, eine einigermaßen komplette Übersicht über alle bestehenden Untersuchungen über Quellung zu bekommen. Über wenige Themata ist es *so* schwierig, eine einigermaßen komplette Literaturübersicht zu machen wie über Quellung. Seine Ursache liegt darin, daß eigentlich alle Wissenschaftsgebiete, welche die lebendige Substanz studieren (Biologie, Physiologie, Histologie, Pathologie usw.) und die zahlreichen angewandten Wissenschaften, welche mit Produkten arbeiten, die dem lebendigen Organismus entlehnt sind (Holzbearbeitung, textile Forschung, Kunstseideindustrie, Papierindustrie, Stärkeverarbeitung, Nahrungsmittelchemie Brotchemie, Gerberei, Leim- und Gelatinebereitung, Photographie, Klebstoffe, Kaseinverarbeitung, Kautschukforschung, Nitro- und Azetylzelluloseverarbeitung usw.) mit quellbaren Körpern arbeiten. Oft sammeln diese Wissenschaften Erfahrungen, welche für die Theorie der Quellung von großer Bedeutung wären, die aber den Spezialitäten für Quellung nicht bekannt werden, da sie unter anderen Namen erwähnt werden.

In dieser Monographie sind fast nur die Erfahrungen der älteren Biologen und Physiologen und diejenigen der modernen physikalischen Chemie und der Kolloidchemie verarbeitet worden. Ich hoffe, daß diese Darstellung auch für die angewandten Wissenschaften wichtig sein wird. Aber sehr erwünscht wäre es dann, daß diese dann ihrerseits ihre Beiträge zum Quellungsproblem dem Spezialisten für Quellung mitteilen würden. Beiträge dieser Art werde ich gern in Empfang nehmen und in einer späteren Monographie über Quellung verarbeiten (Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität Amsterdam, Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam).

II. Schwierigkeiten beim Studium der Quellungserscheinungen.

1. Die Notwendigkeit, die studierten Körper so zu wählen, daß sekundäre Komplikationen möglichst vermieden werden. Die Physiologen haben zum Studium der Quellung meistens Substanzen gewählt, welche dem tierischen oder pflanzlichen Organismus direkt entnommen sind, oft ganze Pflanzen oder Gewebestücke mit komplizierter histologischer Struktur. Es ist deutlich, daß solche Objekte nicht den Bedingungen genügen, die ein Physikochemiker stellen muß. Auch andere Komplikationen können störend auftreten. Will man die Quellung in ihrer einfachsten Form studieren, so müssen die gewählten Objekte den folgenden Bedingungen genügen[1]):

a) Der Körper soll bei mikroskopischer Untersuchung aus einer einzigen homogenen Substanz aufgebaut sein, nicht aus Stückchen mehrerer

[1]) Der folgerichtig durchgeführte Versuch, die Quellung nur unter Vermeidung solcher Komplikationen zu studieren, wurde zuerst in meinen Abhandlungen (loc. cit.) gemacht (1910—1916).

Substanzen, die nebeneinander liegen. Nur wenn dieser Anforderung genügt ist, ist die Quellung eine einfache Erscheinung. Natürlich gewachsene quellbare Körper wie Erbsen, Bohnen, Laminaria mit ihrer verwickelten histiologischen Struktur sind — wie gesagt — unbrauchbar; ebenso sind organisierte Körper, wie Sehnen, Holz, Faserarten und Körper, in denen wasserreiche und wasserarme Schichten miteinander abwechseln (Stärkearten, Muskeln) wenig geeignet (es sei denn nach besonderer Vorbehandlung die diese Nachteile möglichst aufhebt).

b) Die homogene Substanz soll aus einer einzigen chemischen Verbindung bestehen, nicht eine Mischung mehrerer chemischer Verbindungen sein. Gemische verhalten sich nämlich im allgemeinen verwickelter als einfache Substanzen; je größer die Zahl der Komponenten, um so verwickelter sind die Gesetze. Man vergleiche nur in einem Lehrbuch der physikalischen Chemie die Kapitel über einfache Substanzen mit denjenigen über Gemische von zwei oder drei Stoffen! Faktisch ist es aber sehr schwierig, mit irgendeiner genügenden Sicherheit zu wissen, ob dieser Anforderung genügt worden ist. Denn die Chemie der hochmolekularen Verbindungen, zu denen die Mehrzahl der quellbaren Körper gehört, ist noch nicht so weit entwickelt, daß sie diese Frage beantworten kann. Wie kann man es auch wissen, ob eine Substanz rein ist oder ein Gemisch mehrerer verwandter Substanzen darstellt, wenn fraktionierte Kristallisation und Destillation versagen um ihren Reinheitsgrad zu erhöhen, während die Bestimmung von Schmelzpunkt und Siedepunkt nicht möglich ist um denselben zu prüfen? Dann muß man sich mit unsicheren Methoden, wie die fraktionierte Präzipitation, behelfen; man bleibt dann immer in Ungewißheit, ob die so bereiteten Substanzen nicht doch noch aus einem Gemische verwandter Verbindungen bestehen. Wie sehr durch diese Schwierigkeit der Fortgang der physiologischen Chemie gehemmt worden ist, darf als allgemein bekannt gelten.

In den letzten Jahren ist nun durch Einführung der Röntgenspektrographie eine neue Methode gegeben worden, um die Einfachheit einer Substanz zu prüfen, aber nur für den Fall, daß alle Bestandteile kristallinisch sind und in genügender Menge vorhanden sind, um ein Linienspektrogramm zu geben. Es geht dann um die Frage, ob alle beobachteten Interferenzen einer einzigen Substanz angehören, und ob bei Reinigungen der Substanz alle Streifen (auch in ihren relativen Intensitäten) erhalten bleiben. Die Schlußfolgerungen aus den Versuchen werden zwar oft unsicher bleiben, aber dennoch werden wichtige Argumente so gewonnen werden können.

Unter diesen Umständen werden zur Zeit die „reinen" Substanzen der physiologischen Chemie dasjenige Material bilden, das der gestellten Anforderung am besten genügt. Für manche dieser Substanzen ist es überdies mit verschiedenen indirekten Methoden wahrscheinlich gemacht

worden, daß sie tatsächlich nur aus einer einzigen chemischen Substanz bestehen.

c) Die Substanz soll sich chemisch nicht mit der aufgenommenen Flüssigkeit verbinden. Es ist klar, daß, wenn ein Teil der Moleküle der imbibierten Flüssigkeit mit den Molekülen des quellbaren Körpers zu Molekülen einer gut definierten chemischen Verbindung zusammentritt, ein komplizierterer Fall vorliegt, als wenn diese Verbindung nicht zustande kommt. Denn tatsächlich werden im ersten Fall drei Molekülarten im gequollenen Körper vorhanden sein statt zwei im andern Fall, was eine nicht unerhebliche Komplikation des Falles mit sich bringen kann.

Leider sind wir meist nicht imstande zu entscheiden, ob diese Komplikation tatsächlich vorliegt. Aber in *einem* Falle haben wir einigen Grund zu vermuten, daß sie vorliegt, nämlich dann, wenn bei der Quellung eine *Farbenänderung* stattfindet, die viel stärker ist als der Verdünnung entspricht. So wird das Ferrozyankupfer von violettschwarz hellbraun wenn es 60% Wasser aufnimmt. Hier liegt die Annahme auf der Hand, das aufgenommene Wasser bilde eine heller gefärbte Verbindung[1]).

d) Die Substanz muß frei sein von irreversibelen Veränderungen, die sich in derselben abspielen, oder diese müssen so langsam geworden sein, daß sie während der beschränkten Dauer der Versuche nicht stören. Substanzen, welche diese Komplikation *d* zeigen, gleichen einem „noch nicht alt gewordenen" Thermometer, dessen Nullpunkt nach jeder Manipulation eine dauernde Verschiebung zeigen kann. Es wäre unklug an einem solchen Instrumente die Grundgesetze der thermischen Ausdehnung studieren zu wollen; man würde riskieren sich in den verwickelten Erscheinungen zu verirren. Ebenso wäre es nicht klug, das Studium der Quellung mit solchen Substanzen anzufangen.

Änderungen dieser Art treten überall dort auf wo eine kolloidal gefällte Substanz vorliegt. Zusammenballen von Primärteilchen zu Sekundärteilchen oder zu größeren Primärteilchen werden da meistens entsprechen. Bei einzelnen Metallhydroxyden (z. B. $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$ usw.) kann man röntgenspektrographisch das Altwerden der Präzipitate verfolgen; die Substanz ist dort zuerst amorph, dann treten breite Interferenzstreifen des kristallisierten Hydroxyds auf, die graduell schmaler werden[2]). Das Schmalerwerden bedeutet bekanntlich, daß die Substanz sich zuerst in amikroskopischen Primärteilchen ausscheidet, die graduell wachsen; diese Verbreiterung tritt erst unter 10 bis

[1]) Cuprum ferrocyanicum Merck, pulverisiert und gesiebt. Der Fall dieser Substanz ist ausführlich diskutiert: J. R. Katz: Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, **31**, 543-549 (1923).

[2]) Niklassen und J. Böhm: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1924.

100 $\mu\mu$ auf[1]). Ein bloßes Zusammenballen von Primärteilchen zu Sekundärteilchen würde keine Verschmälerung der Interferenzen zur Folge haben[2]). Frisch gefällte Metallhydroxyde sind daher für das Studium der Quellung schlecht geeignet; ebenso — auf Grund der röntgenspektrographischen Ergebnisse — frisch gefällte Sulfide[3]) und frisch gefällte Kieselsäure. Die Frage, ob die altgewordenen Formen dieser Verbindungen noch quellbare Körper sind, kann ohne besondere Untersuchungen zurzeit nicht bejaht werden. Denn bei der Kieselsäure z. B. gibt es Messungen VAN BEMMELENS, nach denen diese Substanz nicht mehr quellbar, sondern nur porös ist; überhaupt soll beim Eintrocknen das Volum der Kieselsäure-Gele — auch das der frisch gefällten — von einem gewissen Punkte (dem sogenannten Umschlag) ab, nicht weiter abnehmen[4]).

Eine irreversibele Änderung ähnlicher Art — Zunahme der Teilchengröße — scheint bei umkehrbar gelatinierenden Substanzen wie Gelatine und Agar vorzuliegen. Denn L. ARISZ zeigte in einer schönen Untersuchung, daß unmittelbar nach dem Gelatinieren die Eigenschaften andere sind als nachher; er verfolgte diese Änderungen als Funktion der Zeit und zeigte, daß sie stark von der Konzentration des Gels[5]) abhängen. Vorsicht ist daher nötig, wenn man diese beiden Körper für das Studium der Quellung verwendet.

Bei den anderen hochmolekularen Verbindungen der physiologischen Chemie habe ich diese Komplikation — bei Verwendung der lufttrockenen Substanzen — bis jetzt kaum angetroffen. Sie sind daher viel besser für das Studium der Quellung geeignet als die Metallhydroxyde und Sulfide, von denen es mir überhaupt noch nicht sicher festzustehen scheint, ob sie echte quellbare Körper sind.

e) Die Substanz soll frei sein von kapillaren Hohlräumen, in denen auch Flüssigkeit aufgenommen werden kann. Untersucht man solche Objekte, wie z. B. Faserbündel, so mißt die Wasseraufnahme nicht einfach den Quellungsgrad, weil auch kapillar aufgesogenes Wasser vorhanden sein kann. In solchen Fällen hilft oft das Studium von Querschnitten der Einzelfaser (nach dem Vorschlag A. HERZOGS[6]) oder der Einzelteilchen, da die Vergrößerung der Oberfläche dieser Querschnitte nur die Quellung mißt; solche Querschnitte werden mit dem Mikrotom angefertigt und unter dem Mikroskop mit einem Okularmikrometer aus-

---

[1]) Siehe P. SCHERRERS Aufsatz in R. ZSIGMONDYS Kolloidchemie IV. Aufl., 394.

[2]) Siehe P. SCHERRER: loc. cit. 409.

[3]) Siehe NIKLASSEN und J. BÖHM: loc. cit.

[4]) J. M. VAN BEMMELEN: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 10, 90—146. 1898.

[5]) L. ARISZ: Diss., Utrecht 1914.

[6]) A. HERZOG: Textile Forschung, Bd. I.

gemessen. Oder man kann auch die Längenänderungen homogener oder quer zur Faserrichtung geschnittener quellbarer Körper feststellen mit Vorrichtungen wie in den Hyprometern gebräuchlich (siehe II, 4).

Viel schwieriger ist es, Porosität sub- oder amikroskopischer Feinheit auszuschließen. Eine solche liegt wahrscheinlich vor, wenn man ein wässeriges Gelatine-Gel in absoluten Alkohol wirft (wodurch dasselbe weiß und undurchsichtig wird) und dann dasselbe in verdünntem Alkokol quellen läßt. Wie schon früher gesagt (I, 2) gibt es vielleicht ein ganzes Übergangsgebiet zwischen echter Quellung und echter Porosität. In solchen Fällen ist besonders zu studieren, ob Volumvergrößerung (Quellung) und die typischen Kohäsionsänderungen auftreten, und wie sie der Größe nach mit der aufgenommenen Menge Flüssigkeit übereinstimmen.

2. Man soll die Erscheinungen zuerst so untersuchen, daß die Hysterese möglichst wenig stört. Bis jetzt haben wir nur diejenigen Komplikationen besprochen, die durch geeignete Wahl der untersuchten Körper vermieden werden können. Es gibt aber eine Schwierigkeit, die man nicht so leicht überwindet, nämlich die *Hysterese.* Darunter versteht man die folgende Erscheinung. Entwässert man einen quellbaren Körper, indem man ihn mit langsam sinkenden Wasserdampfspannungen in ungefähres Gleichgewicht kommen läßt, so durchläuft der Zustand des Körpers eine Reihe von annähernden Gleichgewichten, wobei der Wassergehalt nach einer kontinuierlichen Kurve von der Dampfspannung abhängt. Nimmt man dann eine Wiederwässerung vor, so durchläuft dieser Körper eine ähnliche Kurve, die aber in jeder Dampfspannung einen kleineren Wassergehalt aufweist als die erstgenannte. Ähnliche Erscheinungen sind beobachtet worden beim Magnetisieren von Eisen und Stahl, bei der mechanischen Deformation von Metalldrähten und in vielen anderen Fällen. *Immer aber sind es feste Körper, die diese Komplikation aufweisen;* bei Flüssigkeiten scheint sie niemals vorzukommen. Die Hysterese ist daher nicht charakteristisch für die Quellung, sie scheint mir *charakteristisch für den festen Zustand.* Ob bei quellbaren Körpern auch andere Eigenschaften als die Wasserdampfspannung mit Hysterese beschwert sind, ist noch nicht genügend untersucht worden; doch scheint die Hysterese sich dort jedenfalls viel weniger geltend zu machen.

Bis jetzt hat man die Hysterese meistens erklärt durch die mangelhafte Beweglichkeit der kleinsten Teilchen des festen Körpers — ob Moleküle oder Mizellen müßten nähere Untersuchungen lehren. Dadurch kehren sie nach Aufhören der verändernden Ursache nicht ganz zu ihrem früheren Zustande zurück; eine kleine Änderung in der erstgenannten Richtung bleibt zurück. Ebenso kann man es sich vorstellen bei einer Deformation in der entgegengesetzten Richtung. Es sind dann wohl vor allem *Drehungen* der kleinsten Teilchen, wodurch ihr gegenseitiger Abstand etwas verändert wird, die hier in Betracht kommen als Erklärungsmöglichkeit.

Duhem und Robin haben eine Thermodynamik der Hysterese zu entwickeln versucht, welche die Erscheinungen beschreibt, ohne auf den Molekularmechanismus derselben einzugehen. Ich komme auf ihre Betrachtungen im Abschnitt über Hysterese nächstes Jahr ausführlich zurück.

Was wir aber schon jetzt zu besprechen haben, ist die Frage: Wie wird man die Untersuchungen ausführen müssen um diese Komplikation am wenigsten störend zu empfinden? Ich glaube, man kann hier den gleichen Weg wählen, der auch bei anderen mit Hysterese komplizierten Prozessen befolgt worden ist. Alle Forscher, die im Laufe des 19. Jahrhunderts Eigenschaften fester Körper studiert haben, haben mehr oder weniger bewußt eine der beiden folgenden Methoden gebraucht. Entweder sie haben die Hysterese einfach vernachlässigt, oder sie haben den Gleichgewichtszustand von zwei verschiedenen Seiten her bestimmt und das Mittel der gefundenen Werte genommen. Wenn sie etwa die Ausdehnung eines Drahtes durch Gewichte studierten, vermehrten sie einfach die Größe der dehnenden Kraft und bestimmten wie die Dehnung von der Belastung abhängt; ganz als ob das System keine Hysterese besäße. Wo die Hysterese nur klein ist, hat diese Methode oft vorzügliche Resultate gegeben. Wo die Hysterese zu groß war um dieses Verfahren anzuwenden, bietet die andere Methode die Gelegenheit das Ziel zu erreichen. Man bestimmt dann die beiden Linien der approximativen Gleichgewichte und zieht die Linie der wahren Gleichgewichte so, daß sie zwischen diese beiden Kurven den Mittelwert hält. Oft kann man auch ebensogut so verfahren, daß man gleichwertige Muster der Substanz in zwei bestimmte extreme Zustände bringt (die eine Hälfte in den einen, die andere in den andern Zustand, etwa Trockenheit und Sättigung mit Wasser) und jetzt das Gleichgewicht von zwei Seiten her bestimmt. Mit einer dieser Methoden gelingt es fast immer — in erster Annäherung — den Einfluß der Hysterese unschädlich zu machen.

Eine ganz andere Möglichkeit der Erklärung — und eventuell der Unschädlichmachung — der Hysterese bei den Dampfspannungsbestimmungen von quellbaren Körpern ergibt sich durch Vergleich mit der ähnlichen Hysterese, welche Wasserdampfbestimmungen bei der Wässerung und Entwässerung von amorpher Kohle aufweisen. Dort beruhen — wie man in den letzten Jahren gefunden hat[1]) — möglicherweise die Hystereseerscheinungen nur auf der Anwesenheit adsorbierter Luft in den Poren der Kohle, so daß die Komplikation zu verschwinden scheint, wenn man durch vorheriges langes Auspumpen auch die letzten Spuren dieser Luft austreibt und bei den Bestimmungen jede Verunreinigung des Wasserdampfes mit Luft vermeidet. Es wäre wichtig, zu prüfen, inwieweit das auch für quellbare Körper gilt.

[1]) Bror Gustaver, Kolloidchem. Beih. 15, 185—338, besonders 317 bis 318 (1921).

3. Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der „trockenen" Substanz. Es ist bei den meisten quellbaren Körpern unmöglich, ihren genauen Wassergehalt zu bestimmen, weil man nicht angeben kann was als trockene Substanz zu betrachten ist. Wenn man bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure in Vakuo bis zur Gewichtskonstanz trocknet und dann diese Substanz bei 110° in Vakuo trocknet über Schwefelsäure, so verliert sie meistens noch ein bis zwei Prozent an Gewicht. Oft bräunt sie sich dabei etwas. Gewisse Substanzen, wie Zellulose und Seide, können im trockenen Stickstoffstrom noch höher, z. B. bis 130°, erhitzt werden und verlieren dann wiederum etwas Wasser. Was ist nun die richtige Bestimmungsart? Wo ist alles Quellungswasser ausgetrieben? Wo fängt die chemische Zersetzung an?

Es hat L. Maquenne[1]) über diese Frage einige interessante Versuche veröffentlicht. Er zeigte, daß quellbare Substanzen die bei 120° C im trockenen Luftstrom wasserfrei geworden waren, aus der gewöhnlichen Luft bei 120° C wiederum Wasser aufnehmen. So fand er nach 30 Minuten für verschiedene Stärkearten eine Gewichtszunahme von:

Kartoffelstärke	Reisstärke	Erbsenstärke	Reine Amylose
0,39%	0,51%	0,43%	0,34%.

Trockenes Weizenmehl nahm in einer Stunde aus der gewöhnlichen Luft auf:

120°	110°	100°
0,44%	0,59%	0,94%.

Für den Wassergehalt bei verschiedener Art des Trocknens fand er bei Kartoffelstärke:

1 Stunde	bei 110° C	im	Trockenschrank	17,84%,
2 Stunden	bei 110° C	im	Trockenschrank	17,84%,
1 Stunde	bei 120° C	in	trockener Luft	18,84%
1 Stunde	bei 100° C	in	trockener Luft	18,76%,
1 Stunde	bei 120° C	in	trockener Luft	18,88%,
1 Stunde	bei 110° C	im	Trockenschrank	17,92%.

Wassermenge, die der im Trockenschrank getrocknete Stoff in trockener Luft verliert: 1,00%.

Wassermenge, die vom in trockener Luft getrockneten Stoff im Trokkenschrank aufgenommen wird: 0,96%.

Ich habe diese Zahlen Maquennes noch einmal ausführlich wiedergegeben, weil das wichtige Ergebnis, das sie enthalten, immer wieder vergessen wird. Aus ihnen läßt sich folgern, daß es jedenfalls nicht richtig ist im offenen Trockenschrank an der Luft zu trocknen,

[1]) L. Maquenne: Comptes rend. hebdom. des séances de l'Acad. des Sciences **141**, 609—612. 1905.

daß es nötig ist, entweder in Vakuo über Schwefelsäure zu trocknen (z. B. in einer sogenannten Pistole) oder — vielleicht besser noch — in einem trockenen, sorgfältig vorgewärmten Stickstoffstrom. Wenn man dann bei verschiedenen Temperaturen trocknet und endlich die höchste Temperatur wählt, bei der sich herausstellt, daß noch keine Zersetzung eintritt, hat man die beste Bestimmung des Wassergehalts gemacht, die sich machen läßt. Aber immer ist zu bedenken, daß auch dann keine *Garantie* besteht, daß die Substanz nicht noch etwas Wasser enthält. Wo aber ein kleiner Fehler im Wassergehalt bedeutende Störungen geben kann, wie z. B. bei der Molekulargewichtsbestimmung quellbarer Körper in organischen Lösungsmitteln (etwa von Tannin in Essigsäure oder von Eiweißkörpern in Phenolen) lastet diese Unsicherheit schwer auf allen Schlußfolgerungen, die man aus den Versuchen ziehen möchte.

4. Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Quellungsmaximums. Die Bestimmung des Quellungsmaximums ist mit besonders großen Schwierigkeiten verbunden, und die Unkenntnis dieser Verhältnisse kann zu vielen Irrtümern führen. Ich werde darum etwas ausführlich auf dieses Thema eingehen müssen.

Bringt man begrenzt quellbare Körper zur Bestimmung des Wassergehalts, den sie im Quellungsmaximum besitzen, in gesättigten Wasserdampf oder in flüssiges Wasser, so bekommt man im allgemeinen nicht den gleichen Endzustand. Im Wasserdampf nehmen sie weniger Wasser auf und oft sogar bedeutend weniger. Wahrscheinlich beruht das darauf, daß der sogenannte gesättigte Wasserdampf nicht wirklich gesättigt ist. In der Nähe des Quellungsmaximums hängt die Wasserdampfspannung (Gleichgewichtszustand) nach einer fast horizontalen Linie vom Quellungsgrad ab; einer ganz kleinen Änderung der Dampfspannung kann daher eine sehr bedeutende Änderung des Wassergehalts entsprechen. So kann ein kleiner Mangel im Sättigungsgrad der Luft, der sich sonst in keiner Weise verrät, zu viel zu kleinen Werten des Wassergehalts im Quellungsmaximum führen. Ganz ähnliche Erscheinungen treten auf bei der Quellung in organischen Flüssigkeiten (Nitrozellulose in Methyl- oder Äthylalkohol, Seifen in Trichloräthylen und anderen Flüssigkeiten, Kautschuk in Xylol oder Chloroform)[1].

Diese Tatsachen erregten allgemeines Interesse, als P. v. Schröder[2] als einen möglichen Widerspruch mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik beschrieb, daß Gelatine im gesättigten Wasserdampf viel weniger Wasser aufnimmt als in flüssigem Wasser; und daß, wenn man die im flüssigen Wasser gequollene Substanz in gesättigten Wasser-

[1] Das diese Erscheinung wirklich besteht, haben L. K. Wolff und E. H. Büchner, ich selbst und viele andere Forscher bestätigt; siehe J. R. Katz: Gesetze der Quellung, Kolloidchem. Beih. **9**, 49—51.

[2] P. von Schröder: Zeitschr. f. physikal. Chem. **45**, 76. 1903.

dampf zurückbringt, sie dort das mehr aufgenommene Wasser wieder verliert.

v. Schröder glaubte eine ganz neue Erscheinung zu beschreiben, doch er hatte übersehen, daß Deluc[1]) schon 1791 dieselbe Erscheinung ausführlich beschrieben und sogar in einfacher Weise erklärt hatte. Deluc hatte gezeigt, daß der Unterschied im Gleichgewicht mit Wasser und mit „gesättigtem" Wasserdampf auf einer mangelhaften Versuchstechnik beruht. Aber die Arbeit Delucs war mit Unrecht vergessen worden. Denn hier lag nun mal ein Fall vor, wo eine Abhandlung aus dem Jahre 1791 so aktuell war, wie eine eben geschriebene. Auf diese Tatsache habe ich schon 1916 die Aufmerksamkeit gelenkt[2]). Deluc weist in diesen Abhandlungen deutlich nach, daß der Unterschied verschwindet, wenn der Dampfraum wirklich gesättigt ist. Er machte z. B. den folgenden Versuch. Er brachte einen seiner Fischbeinhygrometer — welche die Verlängerung eines senkrecht zur Faserrichtung geschnittenen Fischbeinstreifens bei Wasseraufnahme anzeigen — unter eine Glasglocke, die in einer mit Wasser gefüllten flachen Schale stand. Der Fischbeinstreifen nahm nur 75—80% des Wassers auf, das er beim Eintauchen in flüssiges Wasser aufnehmen würde[3]). Bringt man jetzt den Hygrometer in eine mit Kattun überzogene Koje aus Metalldraht, der durch auftropfendes Wasser naß gehalten wird, und stellt man diese Versuchsanordnung unter die Glasglocke, so nimmt das Fischbein, wenn auch langsamer, genau so viel Wasser auf wie beim Untertauchen[4]). Deluc zog aus seinen Versuchen den Schluß, daß nur derjenige Teil der Luft, der sich in unmittelbarer Nähe der Wasseroberfläche befindet ($2^1/_2$ bis 5 cm oberhalb des Wassers), *wirklich* mit Wasserdampf gesättigt ist, die höheren Luftschichten nicht[5]).

[1]) Deluc: Phil. Trans. **81**, 1—42 und 389—421. 1791.

[2]) J. R. Katz: Gesetze der Quellung, Kolloidchem. Beih. **9**, 49.

[3]) loc. cit. 393.

[4]) loc. cit. 390—402, speziell 402. In einem Nebel können quellbare Körper sogar *mehr* Wasser aufnehmen als beim Untertauchen, Deluc: loc. cit. 17.

[5]) Deluc beschreibt z. B. noch die folgenden Versuche, die mir noch immer so aktuell scheinen, daß ich sie in seinen eigenen Worten wiedergeben will. S. 401 äußert er sich: I observed frequently at times, when my hygrometer placed under the jar stood at a considerable difference from its point of extreme moisture, that a very small diminution of heat was sufficient to cause, on the lower part of the vessel, the formation of a *tarnished rim*, extending over one or two inches above the surface of the water with a thin vanishing edge. Having reflected on that phenomenon, I concluded that in such a stagnant air every evaporating surface had an atmosphere of extreme moisture, which extended as indicated by the tarnished rim, and that it was only beyond that limit that reigned the other law, of a decreasing moisture, correspondent to the increasing maximum of evaporation by an increasing heat.

Man vergleiche auch S. 402, wo er spricht von dem neuen, von ihm

Zu der gleichen Erklärung des Phänomens sind dann 1913 L. K. Wolff und E. H. Büchner — in Unkenntnis der Delucschen Arbeiten — gekommen[1]). Sie zeigten, daß der Unterschied der Gleichgewichte im Wasser und im gesättigten Wasserdampf fortfällt, wenn die Versuchstechnik nur gut genug ist. Erst fanden sie, daß in *kleinen*, teilweise mit Wasser gefüllten Exsikkatoren die Erscheinung viel weniger ausgesprochen ist als in großen. Dann machten sie die interessante Beobachtung, daß auch offene mit Wasser teilweise gefüllte Röhrchen im mit Wasser scheinbar gesättigten Gasraum an Gewicht verlieren. Endlich brachten sie Stückchen Gelatine, die durch Benetzung mit flüssigem Wasser gesättigt waren, in einen Luftstrom, der in äußerst feinen Bläschen durch vier mit Wasser gefüllte Röhren geperlt hatte (alles unter sorgfältigster Vermeidung von Temperaturschwankungen). Die Gelatine veränderte ihr Gewicht *nicht*. Endgültig beweisend scheint mir endlich ihr Versuch, daß, wenn man die in Wasser gesättigte Gelatine in einen Exsikkator *aus Metall* bringt (das die Wärme gut leitet), welcher Wasser enthält, und der in einem Thermostaten auf möglichst konstanter Temperatur gehalten wird, der Gleichgewichtszustand in Wasser und in Wasserdampf der gleiche ist.

Bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung ist die Luft nicht mit Wasser gesättigt; vermutlich sind es die kleinen Temperaturschwankungen, die daran in erster Linie schuld sind. Praktisch bedeutet das, daß nur Quellen *in flüssigem Wasser* oder *in einem Exsikkator aus Metall, der in einem Thermostaten steht* (vgl. Wolff und Büchner) zu richtigen Werten führen kann für den Wassergehalt im Quellungsmaximum. Die zweite Methode wird oft die zweckmäßigere sein. Denn sie vermeidet die Notwendigkeit, den gequollenen Körper zur Gewichtsbestimmung des aufgenommenen Wassers abzutrocknen; und das ist nur ausführbar, wenn derselbe große und einfache Begrenzungsflächen zeigt (Stücke Gelatine, Zellulosefilm usw.). Liegt der quellbare Körper in Faserform oder in Pulverform vor, so entstehen dadurch große Unsicherheiten in den Gewichtsbestimmungen. Aber auch beim Benetzen im Metallexsikkator ist nicht zu vermeiden, daß so eine gewisse Menge kapillar gebundenes Wasser mitgewogen wird, während man nur Quellungswasser bestimmen möchte. Diese Komplikation läßt sich vermeiden, wenn man statt Gewichte *Änderungen der Dimensionen*

entdeckten hygroskopischen Gesetz, daß er formuliert: that in a stagnant air every evaporating surface has an atmosphere of extreme moisture, which extends in a space of a few inches, diminishes rapidly, and does not interfere beyond that limit with the other laws of moisture.

Es scheint mir, daß manches in den Beschreibungen Delucs enthalten ist, was es sich lohnen würde, jetzt noch mal genau nachzuprüfen!

[1]) L. K. Wolff und E. H. Büchner: Zitt. Versl. d. Koninkl. Acad. v. Wetensch. te Amsterdam. 1913; Zeitschr. f. physikal. Chem. **39**, 271—280. 1915.

quellbarer Körper bestimmt, und diese Methode ist dann auch bei weitem die beste, die wir zum Bestimmen des Wassergehalts beim Quellungsmaximum besitzen (siehe II, 1, e).

Um *approximative Schätzungen* des Wassergehalts im Quellungsmaximum zu bekommen, ist es oft zweckmäßig, die pulverförmigen gequollenen Substanzen zwischen Platten aus unglasiertem Porzellan *leicht* abzupressen, dann zu wiegen und zu trocknen[1]).

Die Schwierigkeiten sind so groß, daß es oft viel Scharfsinn erfordert, eine wirklich zuverlässige Bestimmung des Wassergehalts im Quellungsmaximum zu machen; in gewissen Fällen ist es überhaupt nicht möglich.

5. Einfluß der Vorbehandlung auf die Quellbarkeit. Offenbar hat bei gewissen quellbaren Körpern die Vorgeschichte einen großen Einfluß auf die Größe der Quellbarkeit; ob sie bei allen quellbaren Substanzen einen so großen Einfluß hat, wissen wir nicht. Überhaupt fehlt es noch sehr an systematischen Untersuchungen über dieses wichtige Thema (das auch in technischer Hinsicht mehrfach wichtig ist). Nach den bisherigen Erfahrungen haben die folgenden Einflüsse Bedeutung für die Größe des Wassergehalts im Quellungsmaximum (ich hoffe darüber bald eine ausführliche Arbeit mit näheren Besonderheiten publizieren zu können):

a) Vorheriges *Trocknen verringert* oft die Quellbarkeit; um so mehr, je schärfer das Trocknen war.

b) *Vorquellung* in einer Flüssigkeit, die stärker imbibiert wird als Wasser (verdünnte Säure bei Eiweißkörpern, Eisessig oder Azeton oder Aethylalkohol bei chloroformlöslicher Azetylzellulose[2]) und Auswaschen derselben in Wasser, *erhöht* sie meistens sehr stark[3]).

---

[1]) Beim starken Abpressen besteht Gefahr, daß man auch Quellungswasser auspreßt; denn ein gequollener Körper wird aus thermodynamischen Gründen Wasser verlieren müssen bis sein Quellungsdruck dem äußeren Druck gleich geworden ist (siehe IV, 7).

[2]) Siehe E. Knoevenagel: Kolloidchem. Beih. 13, 193—212. 1921.

[3]) Wahrscheinlich ist die *Umsetzung der Zellulose in Hydratzellulose* (wozu die technisch so wichtige *Mercerisation* gehört) dem Wesen nach sehr verwandt mit der hier erwähnten Erhöhung der Quellungsfähigkeit durch Vorquellen. Ich möchte wenigstens diese Hypothese vorschlagen. Als Vorquellungsmittel werden hier konzentrierte Salzlösungen gebraucht ($ZnCl_2$, Rhodankalzium usw.), konzentrierte Lösungen von NaOH oder HNO_3 usw. Nach dem Auswaschen des Vorquellungsmittels ist das wasserbindende Vermögen und die Aufnahmefähigkeit für „adsorbierte" Stoffe aus Lösungen (Farbstoffe, Jodium, Tannin) bedeutend erhöht. *Ähnliche Veränderung gibt Vorquellung von Wolle in Natronlauge, von Seide in Mineralsäuren oder in Natronlauge geeigneter Konzentration* (siehe z. B. K. Stirm: Chemische Technologie der Gespinstfasern, Bornträger, Berlin, 1913, S. 157 und 222). *Eine Reaktion, die bei chemisch so unähnlichen Substanzen auftritt in fast der gleichen Weise*, wird wohl ein physikalisch-chemischer und nicht ein chemischer Prozeß sein. Ich werde bald eine Abhandlung publizieren, in der untersucht wird, in wieweit sie als der gewöhnliche Effekt einer Vorquellung aufgefaßt werden kann.

c) *Spannungen*, deren Effekt dauerhaft gemacht worden ist, unter Erhöhung der Anisotropie, *erniedrigen* meist die Quellbarkeit (offenbar durch Gleichrichtung stäbchenförmiger Elemente). Bemerkenswert — und Prototyp für eine ganze Reihe ähnlicher Erscheinungen — ist auch, daß eine auf einer Glasplatte ausgegossene Gelatineschicht, beim Austrocknen nur in der Dicke kleiner wird und dann bei der Wiederwässerung nur in der Dicke quillt (man denke an die photographischen Platten). Auch hier sind vielleicht Teilchenorientierungen im Spiel[1]).

d) *Erfrieren und nachheriges Auftauen erhöht* (wenigstens bei Zellulose) die Aufnahmefähigkeit bedeutend.

e) Sehr feines Vermahlen der gequollenen Substanz erhöht (wenigstens bei der Zellulose) die Affinität zum Wasser erheblich (Totmahlen im Holländer).

Eine Klärung dieser Verhältnisse wäre auch für die Theorie der Quellung (Mizellarhypothese oder feste Lösung) wichtig. Ob in allen diesen Fällen die Erhöhung der Wasseraufnahme auf Erhöhung der Quellung beruht, ist auch noch zu untersuchen.

Bei solchen quellenden Körpern ist daher die Quellungsfähigkeit eine wenig charakteristische Größe. Besonders wichtig erscheint nun die Frage, ob auch bei gequollenen Körpern, die wahrscheinlich eine echt homogene Phase bilden (falls sie es bei den genannten Veränderungen bleiben) solche Einflüsse ähnlichen Effekt haben. Nach wichtigen Beobachtungen von S. P. L. Sörensen und Margrethe Hyrup[2]) enthält z. B. kristallisiertes Eialbumin in Kontakt mit seiner Mutterlauge eine genau definierte Menge Quellungswasser, so daß hier die große Veränderlichkeit der Quellungsfähigkeit zu fehlen scheint.

6. Die Quellungsfähigkeit als Maßstab für Änderungen in der quellbaren Substanz. Bei genau vergleichbarem Arbeiten (zur Vermeidung der unter 5. genannten Einflüsse) kann die Quellbarkeit ein sehr bequemes Mittel bieten um Änderungen in der Substanz nachzuweisen und messend zu verfolgen. Bei solchen vergleichenden Untersuchungen kann man oft erfolgreich *die Quellungsfähigkeit messen durch die Höhe des Dekantats*, z. B. in Maßzylindern (die Substanz in fein pulverisierter Form). Merkwürdigerweise gibt diese — scheinbar so unexakte — Methode oft von allen möglichen Methoden die regelmäßigsten Zahlen. *Aber nur wenn vergleichende Versuche ceteris paribus in der gleichen Art behandelt wurden.* Bei dem ausführlichen Studium über die Verkleisterung und das Retrogradieren der Stärke und über das damit zusammenhängende

[1]) Besonders merkwürdig erscheint es unter diesen Umständen, daß durch Eintauchen einer solchen Platte in verdünnte Lösungen von Alkalifluoriden die Gelatine (unter Loslösung von der Glasplatte) auch in den beiden anderen Richtungen stark quillt.

[2]) Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg, **12**, 169 bis 182 (1917).

Altbackenwerden des Brotes, das ich 1912—1917 ausgeführt habe[1]), zeigte sich dieses Verfahren als bei weitem das beste. Durch die Erhitzung mit 50% Wasser erleidet die Stärke eine Veränderung, bei der das Volum des Dekantats in Wasser (5 g Stärke) von 8 ccm auf 45—55 ccm steigt. Bleibt die Stärke bei 50—60° C, so bleibt ihr Quellungsvermögen unverändert. Nach der Abkühlung „retrogradiert" die Stärke; das Volum des Dekantats der kalt aufbewahrten Stärke sinkt, wenn dieselbe bei Zimmertemperatur 12—14 Stunden ohne Änderung des Wassergehaltes aufbewahrt wird, auf 30—35 ccm herab. Mittels dieser einfachen Bestimmungsmethode konnte eine systematische und tiefgehende Untersuchung der Erscheinungen vorgenommen werden[2]). Ich bin überzeugt, daß die Anwendung dieser einfachen Versuchstechnik bei vielen Reaktionen in quellbaren Körpern (Gerberei, Zellulosechemie, textile Forschung usw.) reiche Früchte tragen wird.

Ich habe diese Vorsichtsmaßnahmen beim Arbeiten mit quellbaren Körpern ausführlich beschrieben, weil die Unkenntnis dieser Tatsachen heutzutage noch so viele wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet bedeutend in Wert vermindert. In jedem Wissenschaftsgebiet besteht eine gewisse Tradition, deren Kenntnis den Untersucher gegen oberflächliches Arbeiten behütet. Es ist das Schicksal des Thema Quellung gewesen, daß diese Tradition sich erst spät entwickelt hat, weil die Quellungserscheinungen bis jetzt in so vielen verschiedenen Kapiteln behandelt wurden, die nur geringe oder gar keine Beziehungen miteinander hatten. Ich habe im vorliegenden II. Abschnitt versucht, die Grundrisse einer solchen Tradition zu zeichnen.

III. Die Röntgenspektrographie der Quellung.

1. Das Grundprinzip der Röntgenspektrographie bei der Durchstrahlung in monochromatischem Röntgenlicht. Die röntgenspektrographische Methode, zu deren Anwendung auf das Quellungsproblem ich Anfang 1923 die Initiative ergriffen habe[3]), gestattet eine Reihe von wichtigen

[1]) J. R. Katz, Zeitschr. f. Elektrochemie, **19**, 663—667, 1913; J. R. Katz, Zeitschr. f. physiol. Chemie **95**, 104—129, 136—146 und 147—151, 1915; ibidem **96**, 314—322, 1916. Eine ausführliche, leider bis jetzt nur in holländischer Sprache veröffentlichte Monographie, die sehr vieles sonst nicht publiziertes enthält: J. R. Katz, Onderzoekingen noar het oudbakken worden van brood en de middelen om dit te voorkomen, 2 Teile (etwa 300 S.), Verlag vom niederländischen Ministerium für Ackerbau, Industrie und Handel, Haag, 1917.

[2]) Für die absolut notwendigen Vorsichtsmaßnahmen bei solchen Bestimmungen siehe z. B. Zeitschr. f. physiol. Chem. **95**, 104—129, 1915.

[3]) Von den bis jetzt erschienenen oder sich im Druck befindenden Abhandlungen erwähne ich: J. R. Katz: Röntgenspektrographische Untersuchungen über das Wesen der Quellung bei Substanzen, die ein Faserdiagramm geben. Zitt. Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, März 1924; Physikal. Zeitschr., **25**, 351-326. 1924. — J. R. Katz und H. Mark:

Seiten des Quellungsproblems *direkt* zu untersuchen, welche bis jetzt nur mit indirekten Methoden bearbeitet werden konnten. Die Methode ermöglicht z. B. unter gewissen Einschränkungen die folgenden Fragen experimentell zu prüfen:

1. Ob die kristallinische Substanz in einem quellbaren Körper einen einzigen Kristall bildet oder aus vielen kleinen Kristallen besteht.

2. Ob der Abstand der einzelnen Moleküle des quellbaren Körpers bei der Quellung zunimmt und eventuell wieviel.

3. Wenn die Spektralstreifen verbreitert sind, aus dieser Verbreiterung die Größe der a- oder submikroskopischen Einzelkristalle zu bestimmen (1—100 $\mu\mu$) und ob diese Größe sich bei Quellung ändert.

4. Ob die Kristallite regellos verteilt oder geordnet liegen (z. B. einer bestimmten Richtung parallel oder um einer Achse spiralförmig geschraubt liegen), den Grad dieser Ordnung und ob dieser Grad sich bei der Quellung ändert.

5. Ob die quellende Substanz bei der Quellung in eine andere chemische Verbindung übergeht.

6. Ob bei Quellung oder Entquellung das Gitter der quellenden Substanz in Unordnung gerät.

Ich werde jede dieser Fragen einzeln besprechen und dabei angeben, unter welchen Beschränkungen und Bedingungen sie beantwortet werden kann. Prinzip der Untersuchungsmethode wird immer sein, Röntgenspektrogramme der trockenen Substanz zu vergleichen mit ähnlich aufgenommenen Röntgenbildern der gleichen Substanz in verschiedenen Quellungsgraden.

Das monochromatische Röntgenlicht wird entwickelt in einer Siegbahn-Haddingschen Röntgenröhre[1]) aus Metall, auf der ein Isolator aus Porzellan festgekittet wird mit Picein; dieser Isolator trägt den Kathodenspiegel (Abb. 4)[2]). Die Antikathode wird stark gekühlt mit

---

Röntgenspektrographische Untersuchungen über das Wesen der Quellung bei einigen Substanzen, welche ein Debye-Scherrer-Diagramm geben. Zitt. Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, März 1924; Physikal. Zeitschr., Aug. oder Sept. 1924. — J. R. Katz: Über die Bedeutung der Röntgenspektrographie für das Quellungsproblem, Physikal. Zeitschrift, Herbst 1924. — Derselbe: Über das Röntgenspektrum der quellbaren Kristalle, Physikal. Zeitschrift, Herbst 1924. — J. R. Katz und H. Mark: Über das Faserdiagramm der Zellulose bei der Quellung in konzentrierten wässerigen Lösungen (im Druck).

[1]) Beschrieben von A. Hadding: Zeitschr. f. Physik 3, 369. 1920. Eine Beschreibung der von A. Hadding gebrauchten Versuchstechnik mit wichtigen, sonst nicht publizierten Einzelheiten gibt seine Broschüre: De Röntgenkristallografiska Apparaterna och deras Användning, Lund 1921 (Håkan Ohlsson). Siehe auch Manne Siegbahn: Die Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Julius Springer, 1924.

[2]) Auch eine Röhre von H. Rausch von Traubenberg wird zuweilen noch gebraucht (Physikal. Zeitsch., 18, 241 (1917).

einem Wasserstrom (der durch die Röhren k_3 und k_4 fließt, und dann durch k_1 und k_2); sie ist auswechselbar, um verschiedene Metalle als Antikathode gebrauchen zu können. Die Antikathode schließt mit einem Schliff in der Röhre, der durch Ramsay-Fett gedichtet wird. Die Röhre wird während des Betriebs mit einer Hochvakuumpumpe geeigneter Konstruktion leer gepumpt; zweckmäßig sind Pumpen von großer Sauggeschwindigkeit, da kleine Undichtigkeiten in der Röhre dann noch nicht stören[1]). Die Bedienung solcher Röhren ist viel schwieriger als die medizinischer Röntgenröhren, da Vakuumstörungen so leicht auftreten und dann oft schwierig zu lokalisieren sind. Doch ist es bei genügender Übung und Fachkenntnis und bei guten Apparaten nicht schwierig (wie oft behauptet wird), die Röhre schließend zu halten, *falls man nur vermeidet, große Energiemengen anzuwenden.* Die Anwendung großer Energiemengen hat meistens nicht den Erfolg, den man sich davon verspricht in der Verkürzung der Belichtungszeiten[2]), führt aber zu vielen Vakuumstörungen. Eine Belastung von 50—70 Kilovolt und 3—5 Milliampere scheint mir die zweckmäßigste für Kupferstrahlung; für Molybdänstrahlung ist eine etwas höhere Spannung erwünscht. Bei Anwendung dieser bescheidenen Energiemengen fällt auch die Notwendigkeit fort, die Kathode durch eine isoliert aufgestellte Kühlvorrichtung (durch die Röhren k_5 und k_6) zu kühlen; dadurch

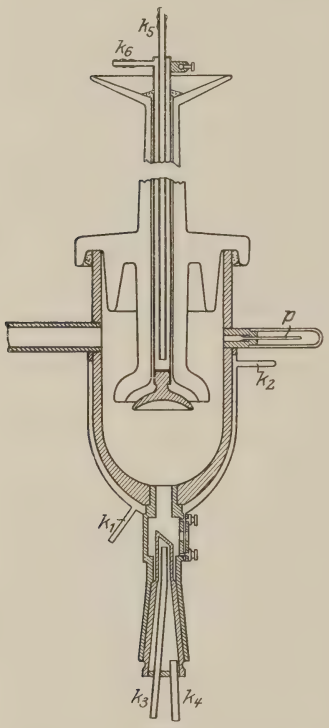


Abb. 4. Röntgenröhre aus Metall nach Hadding und Siegbahn (nach Cermak, die Röntgenstrahlen, S. 31, Abb. 42).

[1]) Aber zu oft wird übersehen, daß eine große Sauggeschwindigkeit der Hochvakuumpumpe *nur dann* zu ihrem Rechte kommt, wenn die Leitungen zwischen Pumpe und Röhre genügend weit sind (einige Zentimeter Diameter). Am zweckmäßigsten scheinen mir Quecksilberdampfpumpen aus Quarz oder Stahl; aber auch die ältere rotierende Quecksilberpumpe von Gaede leistet gute Dienste. Alle diese Pumpen können mit einer Wasserstrahlluftpumpe als Vorvakuum arbeiten, obwohl sie mit einer Ölpumpe schneller saugen. Dagegen ist die Molekularpumpe von Gaede zu widerraten, da sie nur bei einem hohen Vorvakuum gut arbeitet und überhaupt subtil im Gebrauch ist.

[2]) Da der Brennfleck sich zu verbreitern scheint; die lange enge Blende läßt dann aber nicht so viel mehr Röntgenlicht durch als bei kleinerem Brennfleck.

wird die Apparatur viel einfacher[1]). Der hochgespannte, pulsierende Gleichstrom wird von irgendeinem Röntgenapparat für medizinische Zwecke geliefert; Hochspannungstransformatoren mit Gleichrichter und moderne Induktorien (mit Kühlung der Primärspule und mit drehendem Gleichrichter zum Ausschalten des Verkehrtstromes) sind beide gut brauchbar, nur müssen bei den letztgenannten Apparaten eher Ruhepausen im Betrieb eingeschaltet werden um Überlastung zu vermeiden. Die Antikathode muß geerdet werden, da sonst die Einstellung der Kameras (siehe weiter) zu unsicher wird und der Betrieb ev. gefährlich sein könnte; man gebrauche *nur* Röntgenapparate, dessen eine Pol geerdet werden kann. Bei den angegebenen Stromverhältnissen genügen bei höchst empfindlichen Platten (speed 600 a 700, z. B. Imperial Eclipse Plate oder Ilford Iso-Zenith Plate) Expositionszeiten von 3—6 Stunden[2]).

Die Röntgenstrahlen treten aus Aluminiumfenstern von 0,02 mm Dicke aus. Es ist unzweckmäßig, dieselben an den Röhrenkörper zu kitten (mit Picein)[1]), da dann zum Wechseln der Fenster die ganze Röhre heißgemacht und von der Glasleitung abgekittet werden muß. Viel zweckmäßiger ist es daher nach Siegbahns ursprünglicher Konstruktion das Aluminiumblech mit wenig Ramsayfett gegen eine plangeschliffene Metallfläche zu pressen; blattförmiger 1 mm dicker vulkanisierter Kautschuk macht den Druck des — nicht zu fest — geschraubten Druckplättchens gleichmäßig. Das Erneuern der Fenster erfordert in dieser Art nur eine Viertelstunde.

Die Hochvakuumtechnik ist eine Versuchstechnik, die man sich besser nicht als Autodidakt anzueignen versucht, sondern in einem Laboratorium lernt, wo dieselbe gut beherrscht wird[3]). Ich kenne verschiedene Laboratorien, in denen der Betrieb dieser Röhren kaum noch durch Vakuumstörungen behindert wird. Das erforderliche Vakuum ist bei diesen Röhren nicht besonders hoch ($^1/_{1000}$ bis $^1/_{200}$ mm Hg). Während des Betriebs wird die Röhre härter, so daß in genau regulierbarer Weise Luft eingelassen werden muß, damit die Härte der Röhre konstant bleibt. Am zweckmäßigsten dafür ist eine Verbindung mit dem Vorvakuum durch einen Hahn, auf dessen Küken man einen kurzen tangentialen Feilstrich angebracht hat oder durch ein ähnliches fein regulierbares Ventil. Mit einem solchen Ventil läßt sich das Vakuum sehr genau regulieren, so daß die Röhre nur wenig — aber immer etwas — Aufsicht braucht.

---

[1]) Man erreicht bessere Belichtungszeiten durch Erhöhung der Spannung als durch Erhöhung der Stromstärke; aber bei höheren Spannungen wird die allgemeine Verschleierung der Platte stärker, da das beigemischte „weiße" Röntgenlicht penetranter ist.

[2]) Bei einem Abstand von 3—5 cm zwischen Präparat und Platte.

[3]) Siehe übrigens A. Goltz: Physik und Technik des Hochvakuums, Sammlung Vieweg, Heft 64, 1922.

Zur Verbindung von Röhre und Pumpe dient am besten eine etwas federnde weite Glasleitung, die halbwegs durch einen Hochvakuumhahn (mit großer Bohrung) geschlossen werden kann. Bei eventuellen Vakuumstörungen prüft man das Vakuum in den beiden Abschnitten einzeln, indem man die Farbe der Lichterscheinung beobachtet, wenn man die Röhre mit einem hochgespannten Teslastrom (aus einem kleinen käuflichen Hochfrequenzapparat zum Anschluß an die Lichtleitung) elektrisiert[1]). Diese Farbe zeigt einmal die Höhe des Vakuums an; anderseits eventuell *welches* Gas (Luft, Wasser, Zersetzungsprodukte organischer Substanz) das Vakuum ungenügend macht. In *dieser* Art ist ein zielbewußtes Lokalisieren der Störung meist nicht schwierig. Aus diesem Grunde scheinen mir Glasröhren zweckmäßiger als biegsame Metallröhren zur Verbindung von Pumpe und Röhre.

Das aus den Aluminiumfenstern austretende Röntgenlicht besteht der Hauptsache nach aus der K_α-Strahlung des Metalls der Antikathode. Die immer beigemischte weiße Strahlung stört nicht, gibt nur eine leichte Verschleierung der Platte. Der K_α-Strahlung ist immer etwas K_β-Strahlung beigemischt, die aber nur schwache Interferenzen gibt; oft sind dieselben nicht merkbar. Wo sie stören, kann man sie durch geeignete Filter wegnehmen ($^1/_{100}$ mm Nickel bei Kupferstrahlung, ein Film aus Gelatine oder Zellulose mit Zirkonoxyd bei Molybdänstrahlung). Die anderen Strahlungen des Metalls (*L*, *M* usw.) sind zu schwach um stören zu können. Dagegen kann es zu großen Störungen führen, wenn Quecksilber auf und um den Brennfleck kondensiert (mitgerissen von den Kathodenstrahlen, obwohl die Damspannung des Hg bei Zimmertemperatur bloß $^1/_{1000}$ mm beträgt[2]).

Röhren mit Glühkathode nach Coolidge sind für unsere Zwecke weniger geeignet als Ionenröhren, da das verdampfende Wolfram schon bald ziemlich stark auf die Antikathode kondensiert und dann durch seine Strahlung die Interferenzen unscharf machen kann.

Hat man einmal den Betrieb der Röhre in guter Ordnung, so ist es sehr leicht, Aufnahmen zu machen. Aufnahmen über Quellung macht man zweckmäßig auf Platten und zwar mit einem Abstand von 3—5 cm zwischen Platte und Objekt. Die Kamera besteht hier zweckmäßig aus einem hermetisch schließenden Gehäuse aus mit Blei gefüttertem Messingblech, welches eine 60 mm lange zylindrische Blende mit einer

[1]) Etwas weniger gut erreicht man dasselbe auch mit einem kleinen Ruhmkorff-Indukter, dessen sekundäre Drähte man an zwei Stellen um die Glasröhre legt.

[2]) Man vermeidet diese Komplikation, indem man eine Quecksilberfalle mit flüssiger Luft oder mit fester Kohlensäure zwischen Röntgenröhre und Hochvakuumpumpe schaltet; vielleicht ist es genügend, wenn man bei nicht zu weiten Röhrenleitungen die Luft zum Regulieren des Hochvakuums von der andern Seite in die Röhre hineinläßt als von der Seite wo man pumpt.

Bohrung von 1,5 mm Diameter hat. Das zu untersuchende Präparat — Fasersubstanzen als Bündel sorgfältig parallel gekämmter Fasern; pulverförmige Substanzen in Stäbchen von 1,0—1,5 mm Diameter — wird auf der Rückseite der Blende, genau vor der Mitte der Bohrung befestigt, welche zu diesem Zweck eine genau zentrierte Rinne hat. Senkrecht zur Blende, auf regulierbarem Abstand, steht die photographische Platte in schwarzem Papier eingepackt. Um den Quellungsgrad während der Aufnahme konstant zu halten, ist die Aufnahmekamera als geschlossener Exsikkator aus Metall gebaut; in ihren Raum kann man eine geeignete Lösung zum Regulieren der Feuchtigkeit stellen; sie schließt hermetisch mittels eines umgelegten Leukoplastbandes. Bei Substanzen im Quellungsmaximum ist es wegen des v. SCHRÖDER-Effekts (siehe unter II, 4) erwünscht, Wasser denselben entlang tröpfeln zu lassen; aber das „amorphe" Spektrum des Wassers wird dann auch aufgenommen. In derselben Kamera, also bei genau dem gleichen Abstand, wird dieselbe Substanz nacheinander gequollen und trocken aufgenommen. Wesentlich ist genaue Zentrierung der Aufnahmekamera in bezug auf den Brennfleck; die Intensität des durchfallenden Primärstrahls auf einem Interferenzschirm hinter der Kamera soll maximal sein. Sonst ist Unterbeleuchtung zu befürchten.

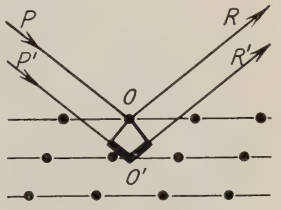


Abb. 5. Zur Braggschen Reflexionsformel. (Nach P. P. EWALD, Röntgenstrahlen und Kristalle, Abb. 38, S. 50.)

Ich darf das Prinzip der Röntgenspektrographie als bekannt annehmen[1]). Wenn ein paralleles Bündel Röntgenstrahlen auf eine Substanz fällt, in welcher der gleiche Zustand sich auf einem Abstand d wiederholt (z. B. die Netzebenen eines Kristallgitters), so besteht ein Gangunterschied im abgebeugten Strahl R und im Strahl R', die von der folgenden Ebene abgebeugt wird (Abb. 5). Die Größe dieses Gangunterschieds beträgt $2\,d \sin \frac{1}{2}\vartheta$, wo ϑ der Winkel ist zwischen einfallendem und abgebeugtem Strahl. Es entsteht eine Röntgeninterferenz, wenn die Wirkung dieser beiden (und infolgedessen aller Ebenen der Schar) sich verstärkt. Dazu ist erforderlich, daß dieser Gangunterschied ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge sei:

$$2\,d \sin \frac{\vartheta}{2} = n\lambda$$

die sogenannte BRAGGsche Reflexionsformel.

[1]) Siehe darüber z. B. P. CERMAK: Die Röntgenstrahlen, 16 und 33—36. Leipzig: J. A. Barth. 1923. — P. P. EWALD: Kristalle und Röntgenstrahlen, 50 und 73—75. Berlin: Julius Springer. 1923. — P. SCHERRER in R. ZSIGMONDYS Kolloidchemie, IV. Aufl., 387—399. O. Spamer. 1923.

λ ist bei unserer Versuchsordnung die Wellenlänge der K_α-Strahlung des Antikathodenmaterials; sie beträgt bei den für unsere Zwecke geeigneten Metallen (meistens wird *Kupfer* gebraucht[1]):

Kupfer	1,54 Å.E.
Chrom	2,29 „
Eisen	1,93 „
Molybdän	0,71 „

ϑ findet man durch Ausmessen der Platte in 0,1 mm, wenn der Abstand zwischen Objekt und Platte auf 0,1 mm genau bekannt ist. Bei Aufnahme der Interferenzen auf eine Platte hat n meistens den Wert 1; sonst findet man n durch Zusammensuchen der Interferenzen, bei denen $\frac{2d}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}$ sich wie die ganzzählige Reihe 1 : 2 : 3 usw. verhält. Es läßt sich dann d, die *röntgenographische Identitätsperiode*, leicht berechnen.

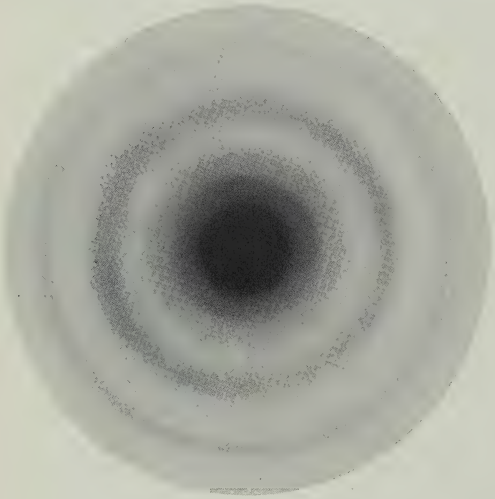


Abb. 6. Debye-Scherrer-Diagramm von Chitin aus Krebsschalen. Abstand 53 m. M. Eigene Aufnahme. Natürliche Größe.

Es bleibt noch die Frage zu diskutieren, *welche Form die Interferenzfigur* haben wird (bei Aufnahme auf einer Platte die senkrecht zum Primärstrahl steht, bei monochromatischem Lichte). Es sind da drei Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Die untersuchte Substanz bildet *einen einzigen homogenen Kristall*; es werden dann im allgemeinen *keine* Interferenzen auftreten. Denn eine solche Substanz wird nur in einer endlich beschränkten Zahl Richtungen eine Identitätsperiode zeigen; und nur wenn der einfallende Strahl zufälligerweise mit einer dieser Richtungen den geeigneten Winkel bilden würde, könnte eine Interferenz auftreten[2]).

2. Die untersuchte Substanz besteht aus *zahlreichen kleinen Kristallen, deren Richtungen regellos verteilt liegen.* Es werden dann die Interferenzen *Ringe* bilden mit dem Durchstoßpunkt des Primärstrahls als Mittelpunkt. Denn jeder Punkt des Kreises bildet (vom Präparat

[1]) Å.E. $= 10^{-7}$ mm $= 0{,}1\ \mu\mu$.

[2]) In *polychromatischen* Licht entsteht unter bestimmten Vorsorgen ein *Laue*-Diagramm.

aus gesehen) den gleichen Winkel ϑ mit dem Primärstrahl; und — weil die Kriställchen regellos verteilt liegen, ist jeder Punkt des Kreises gleich wahrscheinlich als Ort einer Elementarinterferenz. Solche aus Kreisen bestehende Diagramme eines Kristallpulvers haben zuerst (1916) Debye und Scherrer erhalten, kurze Zeit später (1917) auch Hull. Abb. 6 gibt die Abbildung eines solchen Diagramms bei Chitin aus Krebsschalen, Abb. 16 eines solchen bei *Inulin* aus Dahliaknollen[1]). Diese — sowie alle andere hier abgebildete — Röntgennegative sind *genau* auf natürlicher Größe reproduziert worden; so daß der Leser sie ev. ausmessen kann. (Angegebener Abstand zwischen Präparat und Platte auf etwa 1 mm genau.)

Abb. 7. Das Vierpunktdiagramm von parallel orientierten lufttrockenen **Ramiefasern.** Die vertikale Mittellinie fällt mit der Faserrichtung zusammen, die horizontale mit dem Äquator. Abstand 47½ m. M. Eigene Aufnahme. Natürliche Größe.

3. Die untersuchte Substanz besteht aus *zahlreichen kleinen Kristallen, die alle mit einer ihrer Hauptachsen einer bestimmten Richtung parallel* orientiert liegen, z. B. parallel der Faserachse, aber in den Richtungen senkrecht zu dieser regellos liegen. Es werden dann bestimmte Punkte der vorher erwähnten Kreise häufiger den Ort einer Elementarinterferenz bilden als andere. Der Kreis wird in diesem Falle auseinanderfallen zu bestimmten, symmetrisch gelegenen *Punkten* oder *kurzen Kreis-*

[1]) Alle abgebildeten Diagramme sind mit Kupferstrahlung aufgenommen worden.

segmenten. M. Polanyi, der die Theorie dieser Erscheinungen ausführlich entwickelt hat[1]), kommt zu der Schlußfolgerung[2]), daß jeder Kreis sich dann in vier (in besonderen Fällen zwei) kurzen Kreissegmenten auflöst, welche die Faserachse und den zu ihr senkrechten Äquator als Symmetrieachsen haben. Deswegen hat er sie *Vierpunktdiagramme* (oder *Faserdiagramme*) genannt. In einem solchen Diagramm können nun die einzelnen Interferenzflecken viel sicherer identifiziert werden als aus einem Debye-Scherrer-Diagramm, wo die Indizierung der einzelnen Kreise oft unsicher bleibt (speziell wenn mehrere übereinander fallen oder wenn der innerste Kreis fehlt). Abb. 7, 10b und 21 geben Diagramme

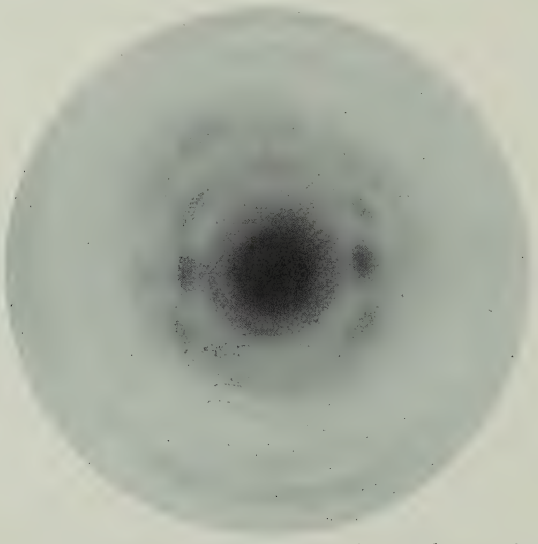


Abb. 8. Vierpunktdiagramm der kristallinischen Substanz im Seidenfibroin aus Tussahseide (entbastete lufttrockene Seidenfasern, parallel orientiert). Die vertikale Richtung fällt wiederum mit der Faserrichtung zusammen. Abstand 45½ m. M. Eigene Aufnahme. Natürliche Größe.

von Ramiefasern wieder; Abb. 8 eines von Seidenfibroin (entbastete Tussahseide)[3]). Beide sind typische Vierpunktdiagramme. Die Inter-

[1]) M. Polanyi: Zeitschr. f. Physik **7**, 149—180. 1921. — M. Polanyi und K. Weissenberg: Ebenda **9**, 123—130. 1922 und **10**, 44—53. 1922.

[2]) Siehe seine zusammenfassende Darstellung Naturwissenschaften **9**, 339. 1921.

[3]) Auf solche Diagramme wurde zuerst die Aufmerksamkeit gelenkt von R. O. Herzog, W. Jancke und M. Polanyi: Zeitschr. f. Physik **3**, 343. 1920; siehe auch R. O. Herzog und W. Jancke, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 2162. 1920 und Zeitschr. f. Physik **3**, 196—198. 1920, **5**, 61—62. 1921. Diese Autoren weisen auf eine frühere Publikation der Japaner S. Nishikawa und S. Ono hin aus dem Jahre 1913, in dem schon ähnliche Röntgenbilder von Hanf- und von Seidenfasern beschrieben und gedeutet werden (Tokyo Sugaku—Butwigakkwai Kizi [2. Folge, **7** Nr. 8]).

ferenzen liegen auf sogenannten Schichtlinien. Abb. 9 zeigt die Darstellung der Interferenzen der Zellulose auf Schichtlinien nach M. POLANYI[1]).

Nach den Berechnungen dieses Autors gehört die Zellulose dem rhombischen Kristallsystem an; und zwar beträgt die röntgenographische Identitätsperiode in der Richtung der Hauptachse, die der Faserachse parallel liegt, 10,2 Å. E., in den Richtungen der beiden dazu senkrechten Hauptachsen 7,9 und 8,45 Å. E.[2]). Nach neueren Rechnungen des gleichen Autors ist die Zellulose vielleicht doch eher monoklin. Die Schichtlinien, auf denen die Interferenzen liegen, sind bei Aufnahmen auf einen zylindrischen Film gerade Linien, parallel dem Äquator. Bei Aufnahmen auf eine Platte sind es Hyperbeln, deren Achsen von der vertikalen und der horizontalen Symmetrieachse des Diagramms gebildet werden (Abb. 9). Auf der 0ten Schichtlinie (dem Äquator) liegen die Interferenzen derjenigen Flächen die parallel der Faserachse liegen, deren MILLERscher Index in bezug auf die dieser Richtung parallel liegenden Hauptachse Null ist, auf der ersten Schichtlinie diejenigen Interferenzen die hier den Index eins haben, auf der zweiten Schichtlinie die mit dem Index zwei usw. Es gibt nun eine einfache Methode um die röntgenographische Identitätsperiode in der Richtung der Faserachse aus einem solchen Diagramm abzulesen[3]), und zwar so, daß jeder einzelne Diagrammpunkt, dessen Lage auf den Schichtlinien man kennt, eine unabhängige Feststellung der Identitätsperiode in der Faserrichtung erlaubt. Dadurch bekommen diese Ausführungen einen hohen Grad von Sicherheit.

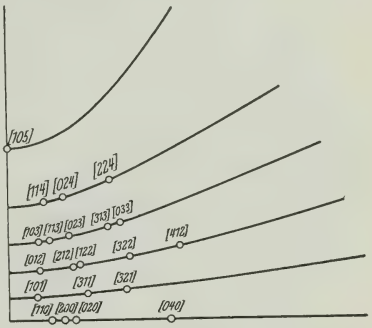


Abb. 9. Die Anordnung der Interferenzen auf Schichtlinien im Diagramm von Zellulose. Fasern, welche eine Orientierung der Kristallite parallel der Faserachse haben. (Nach M. POLANYI, Naturwissenschaften, Jahrg. 9, Heft 18, Abb. 4.)

Hat man eine der drei Grundperioden auf diese Weise festgelegt, so ist hierdurch die Berechnung der beiden anderen wesentlich erleichtert. Das ist ein großer Vorteil speziell bei den organischen Körpern, bei denen die Interferenzkreise oft unscharf sind oder übereinanderfallen und bei denen die Interferenzen erster Ordnung fehlen, in solchen Fällen kann das RUNGE-JOHNSEN-TÖPLITZsche Berechnungsverfahren

[1]) Die Figur ist dem Aufsatze M. POLANYIS: Faserstoffe im Röntgenlichte, Naturwissenschaften 9, 339. 1921, entlehnt.

[2]) Naturwissenschaften 9, 228. 1921; vgl. auch Naturwiss. 10, 411—416. 1922.

[3]) M. POLANYI und K. WEISSENBERG: Zeitschr. f. Physik, 10, 50—52. 1922. Das Nähere ist bei ihnen nachzulesen.

viel weniger leicht zu falschen Resultaten führen. Überdies können hier schiefe Aufnahmen ausgezeichnete Dienste leisten zur Kontrolle; bei solchen bildet das Faserbündel einen genau bekannten Winkel mit der photographischen Platte, die ihrerseits senkrecht (oder schief) auf dem Primärstrahl steht.

In dieser Weise kam Polanyi zu dem erwähnten Wert 10,2 Å. E. Ebenso fand Brill[1]) für das *Seidenfibroin* (oder für die kristallinische Substanz in demselben) für die Identitätsperioden in den drei Richtungen bzw. 9,3, 10,4 und 7,0 Å. E.

Wichtig für die Röntgenographie der Quellung ist in diesen Tatsachen vor allem, daß *aus einem Faserdiagramm die eventuelle Änderung der Identitätsperiode längs der Faserachse und in den Richtungen senkrecht zu dieser getrennt abgelesen werden können.* Das ist deswegen so wichtig, weil nach alten Beobachtungen v. Höhnels[2]), die wiederholt von anderen Autoren bestätigt worden sind, die Fasersubstanzen ausschließlich in den Richtungen senkrecht zur Faserachse quellen, nicht oder kaum (höchstens $^1/_{10}$ %) in der Faserrichtung.

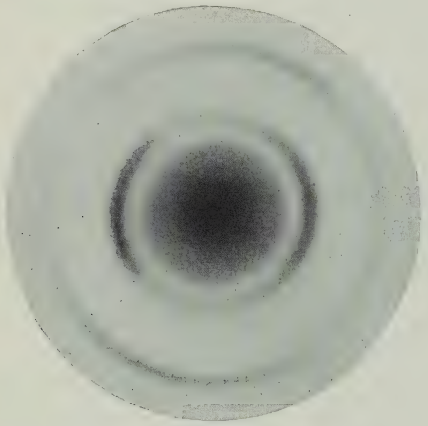


Abb. 10. Das Diagramm von parallel orientierten lufttrockenen Baumwollefasern (gereinigte Verbandwatte). Die vertikale Richtung liegt wiederum parallel der Faserrichtung. Eigene Aufnahme. Abstand $30^1/_2$ m.M. Nat. Größe.

1. Die untersuchte Substanz besteht aus zahlreichen kleinen Kristallen, die regelmäßig, aber in anderer Weise gerichtet liegen, z. B. spiralförmig. Eine solche spiralförmige Ordnung kommt bekanntlich bei den Baumwollfasern vor. Abb. 10 gibt eine Abbildung eines solchen Spektrums; ein ganz ähnliches Diagramm bekommt man, wenn man Ramiefasern um einander tordiert und in diesem spiralförmig gewundenen Zustande aufnimmt (Abb. 11). Die Streifen am Äquator haben die gleiche Lage behalten als bei einem Faserdiagramm, nehmen aber einen viel größeren Kreisbogen ein; *aber die Schichtlinien sind verschwunden.* Statt dessen haben sich überall die kompletten Debye-Scherrer-Ringe ausgebildet, welche z. B. in der Richtung der Faserachse ein sichelförmiges, verdicktes Segment aufweisen. K. Weissenberg hat die Theorie der Diagramme von solchen spiralförmigen Kristallit-

[1]) R. Brill: Diss. 1923 Berlin; Ann. d. Chem. **434**, 204—217, bes, 211. 1923.
[2]) F. v. Höhnel: Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, A. Hartleben, Wien und Leipzig, 20—23.

anordnungen ausgearbeitet und gefunden, daß das Diagramm eben diese Form haben muß[1]). Diesem Diagramm der Baumwollfasern einiger-

Abb. 11. Diagramm eines spiralförmig tordierten Bündels von Ramiefasern. Lufttrocken. Eigene Aufnahme. Abstand 30½ m. M. Natürliche Größe.

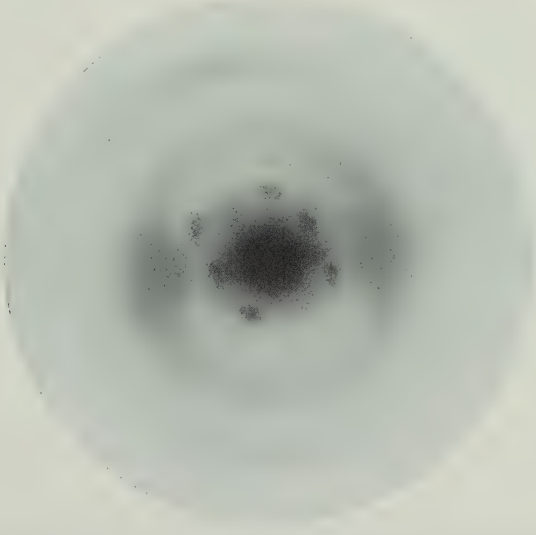


Abb. 12. Diagramm eines lufttrockenen Bündels aus des Achillessehne des Rindes **(Kollagen).** Eigene Aufnahme. Abstand 45½ m. M. Natürliche Größe.

maßen ähnlich, aber doch wieder in mancher Hinsicht abweichend sieht

[1]) K. Weissenberg: Zeitschr. f. Physik, 8, 20. 1921.

das Diagramm einer Reihe von biologisch wichtigen organisierten Substanzen aus wie Sehnen, Schweinsborsten, gewisse Muskeln [1]). Abb. 12 gibt das Diagramm des Kollagens in Sehnen wieder; Abb. 13 das von Schweineborsten. Bei diesen (wie bei allen unseren Abbildungen) fällt die Faserrichtung mit der vertikalen Linie zusammen. Für die Bedeutung dieser noch dunklen Diagramme ist es wahrscheinlich wichtig, daß Ramiefasern, die nach Hans Ambronns Vorschrift [2]) mit Erhaltung der Faserstruktur *nitriert* worden sind, und eine in organischen Flüssigkeiten ohne Rest lösliche Nitrozellulose bilden, ein ähnliches Diagramm geben, das in Abb. 14 reproduziert worden ist [3]). In diesem Falle glaubt Hans Ambronn aus der Anisotropie nachgewiesen zu haben, daß die parallele Ordnung der Kristallite erhalten geblieben ist; nur sind dieselben Pseudomorphosen geworden [4]). Und obwohl hier eine parallele Ordnung der Kristallite aus der Anisotropie gefolgert wurde, tritt dennoch dieses Spektrum auf. K. Weissenberg [5]) glaubt die Diagramme von Sehnen, Borsten, Muskeln als spiralförmige Anordnungen von Kristalliten deuten zu können. Obwohl eine deutliche Analogie mit solchen (Abb. 10 und 11) be-

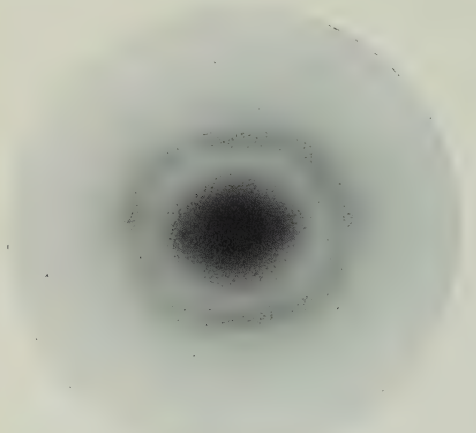


Abb. 13. Diagramm eines Bündels von parallel orientierten lufttrockenen Schweinsborsten. Eigene Aufnahme. Abstand 36 m. M. Natürliche Größe.

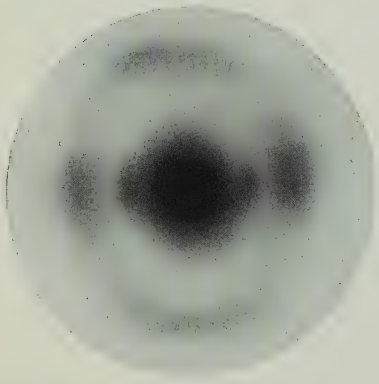


Abb. 14. Diagramm eines aus parallelen Fasern bestehenden Bündels von Nitroramie. Lufttrocken. Eigene Aufnahme. Abstand 36 m. M. Natürliche Größe.

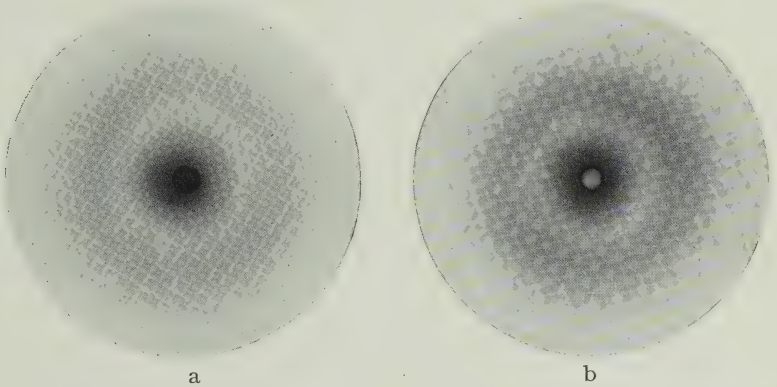
[1]) Diagramme dieser Art werden zuerst von R. O. Herzog und W. Jancke beschrieben (Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Julius Springer Berlin 1921, 118—120.

[2]) Hans Ambronn: Über die Änderung des optischen Verhaltens der Zellulose bei der Nitrierung, Diss. Jena. 1914.

[3]) Daß eine solche Nitrozellulose ein Spektrum gibt, ist zuerst von R. O. Herzog und seinen Mitarbeitern festgestellt worden.

[4]) Die Fasern nehmen dabei 30% an Dicke zu. [5]) loc. cit.

steht (Verschwinden der Schichtlinien, Auftreten von sichelförmigen Interferenzflecken in der vertikalen Medianlinie, Erhaltenbleiben von Interferenzen am Äquator)[1]), bestehen doch — scheint mir — wichtige Differenzen, z. B. das Fehlen der ganzen Debye-Scherrer-Kreise und überhaupt die Form dieser Diagramme. Ich betrachte es daher noch als eine offene Frage, selbst wenn diese Interferenzen von Kristallstruktur herrühren (siehe III, 2), ob bei den organisierten Körpern wirklich Spiralstruktur vorliegt, oder etwas anderes; und auch, in wie weit bei denselben Röntgenasterismus vorliegt (durch Störungen in der Gitterstruktur der Kristallite).



a b

Abb. 15. Röntgenspektrogramme von gut ausgebildeten **Eiweißkristallen** (bei Vermeidung von Deformation oder Austrocknen)[2]).
a) Oxyhämoglobin (aus Pferdeblut); b) Vitellin (aus Kürbissamen).
Eigene Aufnahmen. Abstand in beiden Fällen 32 m. M.
Natürliche Größe.

Endlich mag es nützlich sein, in Abb. 15 das Röntgenogramm von typischen Eiweißkristallen abzubilden. Es sind Oxyhämoglobinkristalle aus Pferdeblut und Vitellinkristalle aus Kürbissamen, schön ausgebildete Kriställchen, die unter Vermeidung aller Deformationen von der Mutterlauge befreit und dann feucht aufgenommen wurden. Es tritt ein unscharfer, breiter Ring auf, wie er bei Flüssigkeiten gewöhnlich ist; aber dieser Ring hat doch etwas sehr Typisches: in ihm, unweit von seinem inneren Rande, ist ein scharfer, etwa 1 mm breiter, dunkler Kreis sichtbar (in den Abbildungen ist dieser Kreis undeutlich geworden, auf den Nagativen war er sehr deutlich): Es ist, als ob man ein Diagramm vor sich hätte, das *zwischen* einem Linienröntgenogramm und einem amorphen Ring steht. Ganz dieses gleiche Spektrum habe ich

[1]) Tordiert man ein Bündel Sehnen oder Schweinsborsten, so ändert sich das Diagramm kaum; es treten keine Debye-Scherrer-Kreise auf. Nur nehmen die Interferenzen am Äquator einen größeren Kreisbogen ein.

[2]) Durchmesser des scharfen Kreises 21 bis 22 mm.

bei allen untersuchten Eiweißkörpern gefunden, ob in Kristallen auftretend oder „amorph", d. h. ohne sichtbare Zeichen von Kristallinität. Trocknet man diese Eiweißkristalle und nimmt man sie über $P_2 O_5$ auf, so geben sie genau das gleiche Spektrum wie im feuchten Zustande, in nichts von demselben zu unterscheiden.

Der Diameter des amorphen und der des schärferen Ringes weisen auf so kleine Identitätsperioden (zwischen 3 und 5 Å. E.), daß es schwierig ist, diese Tatsache mit dem hohen Molekulargewicht der Eiweißkörper in Übereinstimmung zu bringen. Sind es intermolekulare Interferenzen, wie R. Wyckoff die amorphen Ringe überhaupt auffaßt? [1]) Aber warum stimmen sie dann bei verschiedenen Eiweißkörpern so genau überein? Oder sind es asteristische Diagramme, ein „angeborener essentieller Röntgenasterismus" wegen der großen Beweglichkeit der Moleküle im gequollenen Kristall (siehe I, 5 und III, 8). Ich verweise auf meine bald erscheinende Arbeit über diese Frage[2]).

2. Ist es sicher, daß die Röntgeninterferenzen der quellbaren Körper Kristallinterferenzen sind? Bei allen diesen Betrachtungen haben wir bisher angenommen, daß die beobachteten Röntgeninterferenzen von einem Kristallgitter herrühren. Als Kristallinterferenzen wurden sie von P. Scherrer und von R. O. Herzog und Polanyi und ihren Mitarbeitern gedeutet. Doch haben R. O. Herzog und W. Jancke bei der Besprechung der Diagramme organisierter Körper schon an eine andere Möglichkeit gedacht, wenn sie schreiben[3]): in den fibrillären biologischen Strukturen liegen Symmetrien vor, die aber geringer sind als die der Bausteine in einem Kristall.

Es wäre möglich, daß der lebendige Organismus die Möglichkeit besitzt, Moleküle so zu ordnen, daß das Aggregat eine oder mehrere Identitätsperioden bekommt, ohne eigentlich kristallinisch zu sein. Auch gibt es sicher intramolekulare Interferenzen. Aber alle diese Erklärungen sind zur Zeit zu vag und unsicher, um der Kristallhypothese gegenübergestellt werden zu können, um so mehr, weil die Kristalle ein teilweise unregelmäßiges Gitter aufweisen könnten. Bis auf weiteres müssen wir es als die wahrscheinlichste Auffassung betrachten, daß wir mit echter Kristallstruktur zu tun haben; aber nähere Prüfung dieser Theorie ist erwünscht. Besonders wahrscheinlich ist Kristallstruktur da, wo man die Identitätsperioden nach den drei kristallographischen Achsen hat messen können und das Kristallsystem der Kristallite röntgenspektrographisch hat bestimmen können (wie z. B. bei Zellulose und bei Seidenfibroin).

---

[1]) Amer. Journ. of Sc. **5**, 405 (Juni 1923).

[2]) J. R. Katz, Das Röntgenspektrum der quellbaren Kristalle, Physikal. Zeitschr. Herbst 1924.

[3]) R. O. Herzog und W. Jancke: Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Julius Springer, Berlin. 1921. 120.

3. Ist es möglich, das Molekulargewicht hochmolekularer Verbindungen aus den drei röntgenographischen Identitätsperioden zu bestimmen? R. O. Herzog, M. Polanyi und ihre Mitarbeiter haben geglaubt, aus den drei röntgenologischen Identitätsperioden eine obere Grenze für das Molekulargewicht ableiten zu können. So gibt z. B. Polanyi an, in dem Elementarkörper der Zellulose mit den Perioden 10,2, 7,9 und 8,45 Å. E. sei bloß Platz für vier Glukosemoleküle (bei Berücksichtigung der Symmetrien); das Molekulargewicht werde daher bloß etwa 600 sein. Ähnliches haben R. O. Herzog und R. Brill für die kristallinische Substanz im *Seidenfibroin* behauptet. Diese Aussagen stießen auf großen Protest bei den Biochemikern und organischen Chemikern. Sind sie als richtig zu betrachten?

Das hängt hauptsächlich davon ab, ob wir es als möglich betrachten, daß *die röntgenographischen Identitätsperioden kleiner sind als die Dimensionen des Moleküls.* Bei anorganischen Substanzen betrachtet man das unter Umständen als eine wahrscheinliche Hypothese (z. B. bei KCl, wo diese Periode in jeder der drei Richtungen halb so groß ist wie das Molekül). Warum sollte man es auch nicht für hochmolekulare organische Verbindungen annehmen können? Das ist mir nicht deutlich geworden in den Ausführungen von M. Polanyi und R. Brill; es scheint mir, daß sie diese *Möglichkeit* hätten erwähnen und diskutieren müssen. Nimmt man aber an, die röntgenologischen Identitätsperioden seien in jeder Richtung $^1/_2$ oder $^1/_3$ der Dimensionen des Zellulosemoleküls, dann fällt der Widerspruch zwischen röntgenspektrographischen und präparativen Forschungsergebnissen fort; denn das Molekulargewicht der Zellulose wäre dann 5000 oder 15000. Aber das könnte man nur annehmen, wenn auch positive Tatsachen für diese Theorie sprechen würden; und an solchen fehlt es bisher. *Deshalb betrachte ich es zur Zeit als eine ungelöste Frage, ob man aus den Röntgenperioden einen oberen Wert für das Molekulargewicht bestimmen kann.* Das Problem ist — wie wir noch sehen werden — eben für die Röntgenspektrographie der Quellung von besonders großer Bedeutung.

4. Nimmt der Abstand der Moleküle bei der Quellung zu? Diese Frage kann nicht allgemein, nur von Fall zu Fall gestellt werden. Finden wir eine Vergrößerung des Gitters, die der Änderung der sichtbaren Dimensionen bei der Quellung entspricht, und ist diese Änderung des Gitters eine kontinuierliche Funktion des Wassergehalts (wie alle anderen Eigenschaften bei der Quellung), so ist dieses positive Ergebnis beweisend. Ein solches scheint bei *Inulin* vorzuliegen[1]); nur ist noch nicht untersucht worden, ob die Änderung des Gitters eine kontinuierliche Funktion des Quellungsgrades ist[2]). Aber eine Änderung

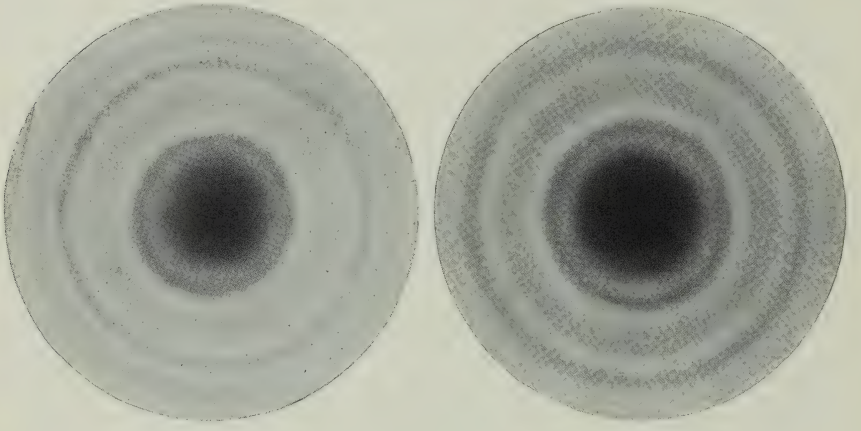
[1]) J. R. Katz und H. Mark: Zitt. Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 33, 295—301 (März 1924); Physikal. Zeitschr. Aug. oder Sept. 1924.

[2]) Es könnte nämlich auch echte Hydratbildung (wie in kristallwasserhaltigen Salzen) vorliegen; diese Frage wird weiter untersucht.

des Gitters tritt sicher auf, und dieselbe ist von der gleichen Größenordnung wie der Wasseraufnahme entsprechen würde. So wurde in Millimetern für den Diameter der Debye-Scherrer-Kreise des Inulins gefunden bei zwei Versuchen[1]):

trocken (P_2O_5)	feucht	Abstand zur Platte	trocken (P_2O_5)	feucht	Abstand zur Platte
23,0	**21,1**	51,5 ± 0,8	**21,2**	**19,1**	47,5 ± 0,8
36,0	32,9		32,0	28,2	
44,2	**40,9**		**40,0**	**35,6**	

Die intensivsten Kreise sind hier fett gedruckt worden.



a b

Abb. 16. Einfluß der Quellung auf das Röntgenspektrogramm des Inulins. a) im Quellungsmaximum; b) trocken. Aufnahmen von H. Mark. Abstand 51½ m. M., bei beiden genau gleich. Natürliche Größe.

Abb. 16 gibt eine Abbildung der beiden Negative des ersten Versuches in natürlicher Größe. Verkleinerung des Diameters der Kreise bedeutet nach der Braggschen Formel Vergrößerung des Gitters.

Bei der zweiten Aufnahme wurde auch die Quellung bestimmt; sie betrug 29 T. Wasser auf 100 T. trockene Substanz. Das würde einer Änderung der Dimensionen von etwa 10—11% entsprechen, während röntgenspektrographisch gefunden wurden im ersten Versuch 8%, im zweiten 10—11%.

Ein ähnliches Ergebnis liefert die Aufnahme von löslicher Stärke (amylum solubile Merck). Nur ist da der Sachverhalt komplizierter, weil bei der Wasserentziehung das Diagramm unscharf wird, wohl weil das Gitter in Unordnung gerät. Ich komme darauf später zurück (III, 8).

[1]) loc. cit. 298.

Diesen Substanzen gegenüber stehen solche, bei denen die röntgenographischen Identitätsperioden sich nicht ändern bei der Quellung; zu dieser Gruppe gehören Zellulose, Seidenfibroin, Chitin und Sehne (Kollagen) bei der Quellung in Wasser, Zellulose bei der Quellung in konzentrierter neutraler Salzlösung[1]). Hier aber ist es viel schwieriger zu wissen, was man aus den Versuchen folgern darf[2]). Ist die röntgenographische Identitätsperide *nicht* kleiner als das Molekulargewicht (siehe III, 3), so folgt aus diesen Messungen, daß der Abstand der Moleküle sich nicht ändert bei der Quellung; das bildet dann ein entscheidendes Argument für die mizellare Natur *dieser* Quellung (denn sonst ist das Quellen, das Größerwerden, gar nicht zu erklären). Kann aber die röntgenographische Identitätsperiode $^1/_2$, oder $^1/_3$ oder $^1/_4$ der Größe des Moleküls sein, so könnte eventuell doch noch eine Entfernung der Moleküle voneinander vorliegen, ohne daß sich das im Spektrum äußern müßte. Bis diese Frage entschieden ist, läßt sich auch das genannte röntgenographische Quellungsproblem nicht sicher entscheiden.

Ich habe z. B. die folgenden Zahlen gefunden[3]):

Hydratzellulose[4]) in Faserform.

Abstand der äquatorialen Streifen		Vertikaler Abstand der innersten Interferenzen der 1. Schichtlinie		Quellung im Quellungsmaximum	Abstand zur Platte
trocken (P_2O_5)	feucht	trocken (P_2O_5)	feucht		
23,2	22,9	35,0	35,0	± 23%	53,0 ± 0,8
39,5	**39,6**	35,0	35,0		
43,9	**44,0**				
Silkworm (Seidenfibroin).					
41,9	42,1	29,5	29,9	± 23%	61,0 ± 0,8
47,0	**46,9**	29,7	29,8		

Abb. 17 zeigt die Diagramme dieser Hydratzellulose[5]).

[1]) J. R. Katz; und J. R. Katz und H. Mark: loc. cit.

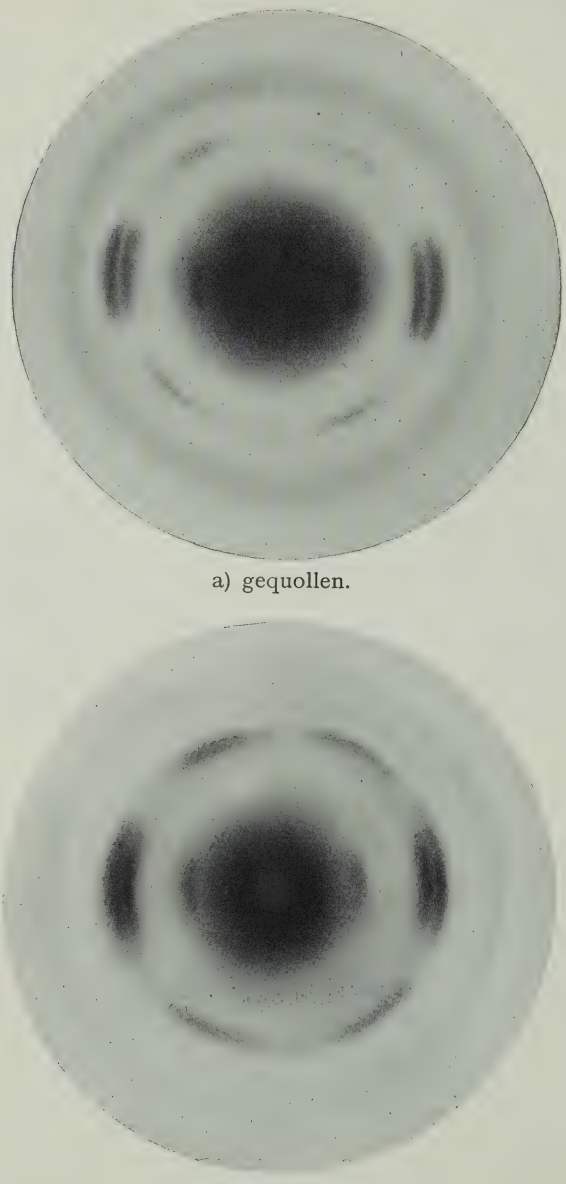
[2]) Auch ist noch zu beweisen — obwohl sehr wahrscheinlich — daß die Substanz, welche das Diagramm gibt, die hauptsächlich quellende ist.

[3]) J. R. Katz, loc. cit.

[4]) Kunstseide aus Kupferoxydammoniak, 120 deniers (Adler-Kunstseide der Firma J. P. Bemberg A.-G.). Die Substanz zeigt eine so weitgehende Parallelisierung der Kristallite, daß ihr Diagramm praktisch ein Vierpunktdiagramm ist.

[5]) Die Vergleichung dieses Diagramms mit dem die native Zellulose (Abb. 7, 18 b, 21) zeigt schon die Verdoppelung der intensiven Äquatorialstreifen (*020*); dieselbe Änderung tritt bei Ramie auf, die mit starker Natronlauge behandelt und dann ausgewaschen worden ist (R. O. Herzog und M. Polanyi).

5. Ändert sich die Größe der Kristallite bei der Quellung? Verkleinern sich die Kristallite, so würde sich das in einer Verbreiterung der Spektral-



a) gequollen.

b) trocken.

Abb. 17. Einfluß der Quellung auf das Röntgenspektrogramm einer **Hydratzellulose.** (Adler-Kunstseide aus Kupferoxydammoniak in einem Bündel paralleler Fasern.) a) im Quellungsmaximum; b) trocken. Eigene Aufnahmen. Abstand 53 m. M., bei beiden genau gleich. Natürliche Größe.

streifen äußern. Ich verweise nach dem Beispiel des kolloidalen Goldes, bei dem P. SCHERRER die Größe der sub- und amikroskopischen Goldkristallite röntgenspektrographisch bestimmt hat. Inwieweit bei der Bildung von Hydratzellulosen eine Verkleinerung der Kristallite auftritt (was vielleicht die noch unerklärte Zunahme der Festigkeit bei dem Übergang der Zellulose in Hydratzellulose erklären könnte[1]), ist noch nicht entschieden. *Für den Fall regulärer Kristalle* hat P. DEBYE eine Formel abgeleitet, nach welcher aus der sogenannten Halbwertsbreite der Interferenzen *im* DEBYE-SCHERRER-*Diagramm* (nicht im Vierpunktdiagramm), die Kantenlänge der Kristallite berechnet werden kann. Diese Formel lautet:

$$B = 2\sqrt{\frac{\log \text{nat } 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{A} \cdot \frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}},$$

wo λ die benutzte Wellenlänge ist, A die Kantenlänge der würfelförmigen Kristallite ist, ϑ der Glanzwinkel und B die Halbwertsbreite. Diese Halbwertsbreite (d. h. die Breite genommen zwischen zwei Punkten, an denen die Intensität die Hälfte des Maximalwertes beträgt) wird photometrisch am Diagramm bestimmt. Für die Einzelheiten der Bestimmung verweise ich auf P. SCHERRERS Aufsatz.

Bis jetzt haben solche Bestimmungen für das Quellungsproblem noch nicht viel Bedeutendes gebracht.

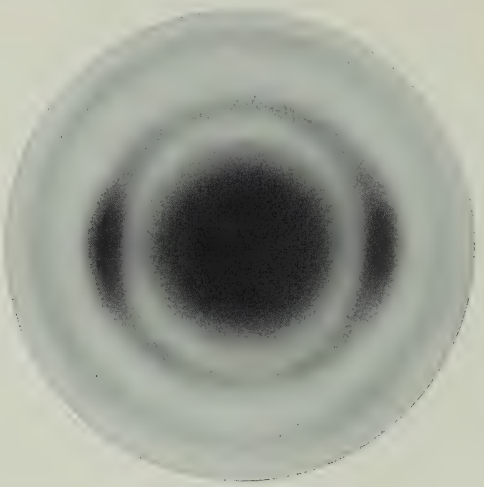
6. Ändert sich die Ordnung der Kristallite bei der Quellung? Zieht man in stark gequollenem Zustande einen Zellulosefilm oder -draht stark aus, so richten sich die Kristallite ein Stück mehr parallel. Läßt man umgekehrt Ramiefasern stark in Natronlauge (27% stark) quellen, und wäscht man sie mit Wasser aus, so hat sich das Vierpunktdiagramm zum Debye-Scherrer-Kreise verwischt (Abb. 18, während Abb. 7 das Diagramm der unveränderten Ramie zeigt). Eine in konzentrierter Zinkchlorid- oder Rhodankalziumlösung (spez. Gew. 1,80) vorgequollene und dann ausgewaschene Substanz zeigt keine solche Änderung des Diagramms.

Diese Art Änderungen des Diagramms sind meistens nur dann gut zu studieren, wenn sie stark sind. Zwar kann man sich des Photometrierens bedienen um kleine Grade der Verwischung zu Kreisen festzustellen, bzw. quantitativ abzuschätzen, aber kleine Abweichungen in der Parallelität des Faserbündels, die nicht leicht zu vermeiden sind, haben ähnlichen Effekt auf das Diagramm.

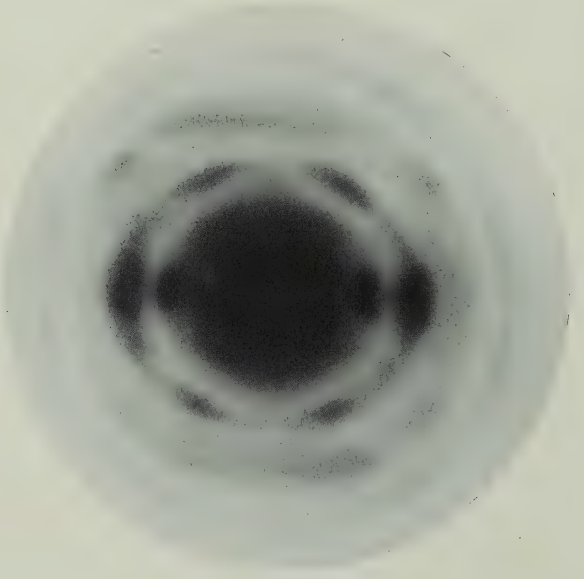
7. Geht die quellende Substanz bei der Quellung in eine andere chemische Verbindung über? In dem Falle werden bei der Aufnahme der gequollenen Substanz neue Interferenzen auftreten und (falls die

[1]) P. SCHERRER: Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mit Röntgenstrahlen, in R. ZSIGMONDYS Lehrbuch der Kolloidchemie, IV. Auflage, 387—409. 1922, Otto Spamer; speziell 394, 403, 404.

Umsetzung den größten Teil der Moleküle, resp. der Kristallite ergreift) die alten Interferenzen verschwinden. Freilich ist dieses letztere, das Verschwinden der alten Interferenzen, auch möglich, wenn die Kri-



a) nach 27% NaOH.



b) nach Zinkchlorid (1,80).

Abb. 18. Einfluß der Quellung auf die Parallelanordnung der Kristallite in der Zellulosefaser. Ramiefasern in einem Bündel von parallelen Fasern. a) nach 24stündiger Behandlung mit 27% NaOH, ausgewaschen in Wasser; b) nach intensiver Quellung in Zinkchlorid (spez. Gew. 1,80) ausgewaschen. Beide feucht aufgenommen bei genau gleichem Abstand wie Abb. 7. Eigene Aufnahme. Abstand 47½ m. M. Natürliche Größe.

stallite in amorphe Substanz übergehen (oder wenn sie sich in allzu kleine Kriställchen zersplittern würden). Aber das Auftreten von neuen Interferenzen kann kaum anders erklärt werden.

Einen solchen Fall habe ich (in Zusammenarbeit mit H. Mark) gefunden bei der Quellung von Zellulose (Ramie) in starken, konzentrierten Alkalilösungen[1]). Bei der Quellung in Natronlaugen beobachtet man z. B. das Folgende. Eine bei Zimmertemperatur in 8%iger Natronlauge gequollene Ramie zeigt das unveränderte Vierpunktdiagramm (wie in Abb. 7). In 10%iger Natronlauge gequollen, tritt neben den

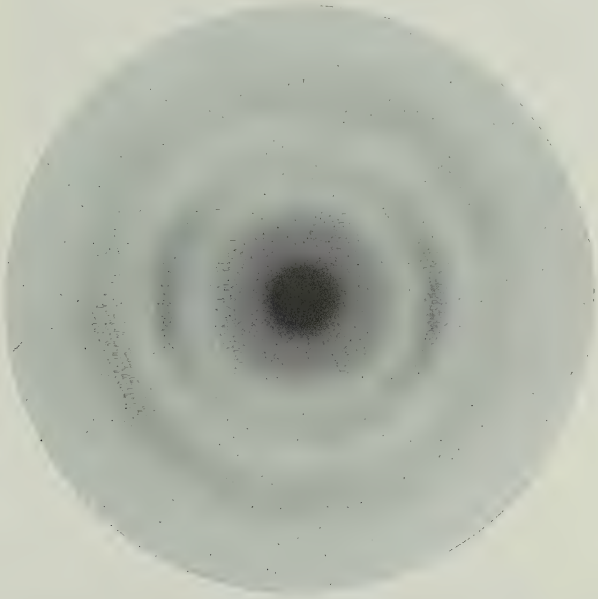


Abb. 19. Diagramm eines Bündels von parallelen **Ramiefasern** nach 24-stündiger Quellung in **12% NaOH, im Quellungsmittel** aufgenommen. Eigene Aufnahme. Abstand 47½ m. M., genau gleicher Abstand wie in Abb. 7. Natürliche Größe.

alten Interferenzflecken ein neues Paar von symmetrischen äquatorialen Streifen auf, während die Schichtlinien anfangen zu verschwinden. Während bei einem Abstand von 47,5 mm die intensivsten äquatorialen Streifen einen Abstand von 40,0 mm besitzen, haben die neuen Streifen einen Abstand von 35 mm. In 12%iger Natronlauge sind die äquatorialen Streifen von 40 mm Distanz verschwunden, ebenso wie alle anderen Interferenzflecke des ursprünglichen Diagramms; die neuen, von 35 mm Distanz, sind allein übrig geblieben (und darum mehrere Ringe, von denen der innerste als amorph aussieht (oder von einem amorphen Ring überlagert wird), (siehe Abb. 19). In stärkeren

[1]) J. R. Katz und H. Mark: loc. cit.

Abb. 20. Diagramm eines Bündels von parallelen Ramiefasern, gequollen (24 Stunden) in gesättigter Lösung von LiOH und **im Quellungsmittel aufgenommen.** Eigene Aufnahme. Abstand 47½ m. M., genau gleicher Abstand wie in Abb. 7. Natürliche Größe.

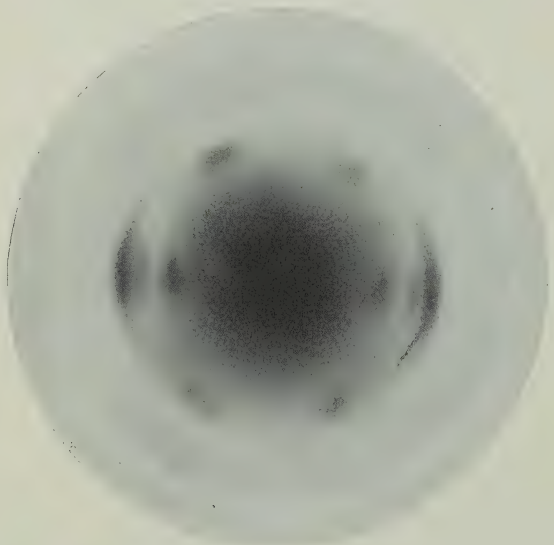


Abb. 21. Diagramm eines Bündels von parallelen **Ramiefasern,** gequollen (24 Stunden) in **Zinkchlorid-Lösung** (1,80 spez. Gew.) und **im Quellungsmittel aufgenommen.** Eigene Aufnahme. Abstand 47½ m. M., genau gleicher Abstand wie in Abb. 7. Natürliche Größe.

Natronlaugen erhält man immer dieses Diagramm; nur scheinen die Streifen und Ringe sich etwas zu verschieben. Hier ist kaum daran zu zweifeln, daß diese neuen Streifen auf einer chemischen Umsetzung der Zellulose beruhen. Wäscht man die Natronlauge aus, so findet man beide äquatoriale Streifenpaare nebeneinander; die chemische Umsetzung ist daher *teilweise* irreversibel und teilweise reversibel[1]). Die Ringe verschwinden bei Behandlung mit schwächeren Laugen; bei stärkeren (z. B. 27% NaOH) bleiben sie bestehen. Das so veränderte Diagramm wurde schon früher von R. O. Herzog und M. Polanyi als das Diagramm der merzerisierten Zellulose beschrieben. Bei der Quellung in neutralen Salzlösungen ändert sich das Diagramm nicht (Abb. 18 und 21).

Die Röntgenspektrographie gibt uns daher unter geeigneten Umständen experimentell Aufschluß über ein Problem, das sonst nur der Spekulation zugänglich war, nämlich ob bei solchen Quellungen die quellende Substanz eine chemische Umsetzung erleidet. Aber sie kann *die Art* dieser chemischen Umsetzung nicht feststellen, es sei denn, daß man die Spektra von gut definierten Substanzen kennt, die mit dem gewonnenen Spektrum verglichen werden können. Hier fehlt uns diese Möglichkeit. Wir wissen daher nicht, ob die Zellulose sich in eine andere, z. B. in eine isomere Verbindung umlagert oder ob sie in eine Alkaliverbindung umgesetzt wird.

Wie man sich aber in solchen Fällen doch noch helfen kann, das zeigt eben das vorliegende Beispiel. Wir haben nämlich untersucht, ob eine in LiOH- und eine in KOH-Lösung gequollene Ramie das gleiche oder ein anderes Spektrum zeigt. Bilden sich Alkaliverbindungen, so wird jede dieser Verbindungen ein eigenes Spektrum aufweisen, setzt die Zellulose sich in eine andere alkalifreie Verbindung um, so wird das Spektrum in allen Alkalien das gleiche sein. Das letztere ist der Fall (Abb. 20): die Äquatorialstreifen liegen auf etwa 35 m. M. Distanz[2]).

8. Gerät das Gitter der quellenden Substanz bei Quellung oder Entquellung in Unordnung? Wenn das Quellungswasser zwischen die Einzelmoleküle geht, wird dann immer das Gitter bei Quellung und Entquellung ungestört bleiben? Beim Inulin scheint das der Fall zu sein, bei verschiedenen Substanzen der Stärkegruppe aber (z. B. Amylodextrin nach C. v. Nägeli[3]) und bei löslicher Stärke von Merck) wird bei starken Entquellungen das Diagramm unscharf; äußere Kreise verschwinden, innere verschmelzen durch Verbreiterung mit benachbarten.

[1]) Für nähere Besonderheiten über diese ziemlich komplizierten Erscheinungen verweise ich auf unsere bald erscheinende Abhandlung: J. R. Katz und H. Mark, Über das Faserdiagramm der Zellulose bei der Quellung in konzentrierten wässrigen Lösungen.

[2]) Die abgebildeten Ringe im Diagramm von LiOH-Zellulose stammen von auskristallisiertem LiOH.

[3]) C. v. Nägeli: Lieb. Ann. d. Chemie und Pharm. **134**, 29 (1865).

Ich vermute, daß hier Unordnungen im Gitterbau vorliegen, die zu sehr starken Röntgenasterismus führen. Doch sind weitere Untersuchungen notwendig, um diese Diagramme zu deuten. Das Diagramm des trockenen amylum solubile ähnelt dem der Eiweißkristalle ganz auffällig, das des feuchten amylum solubile ist ein gewöhnliches Linienröntgenogramm.

IV. Die Thermodynamik der Quellung; die thermodynamisch wichtigen Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrad.

1. Die thermodynamisch wichtigen Eigenschaften quellbarer Körper. Die Thermodynamik gestattet uns, aus einer gewissen Zahl beobachteter Eigenschaften eine Reihe anderer Eigenschaften oder Beziehungen zwischen denselben im Voraus zu berechnen. Dadurch wird eine bedeutende Ökonomie der Arbeit beim Experimentieren möglich.

Für eine Thermodynamik der Quellung brauchen wir die Kenntnis von hauptsächlich vier Eigenschaften in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrad, nämlich

die Wasserdampfspannung (die Isotherme),
die Quellungswärme,
die Volumkontraktion,
die spezifische Wärme.

Bis jetzt sind diese Eigenschaften *nur bei Wasser* als Funktion des Quellungsgrades studiert worden. Als Quellungsgrad werde ich immer die Gewichtsmenge Wasser pro 1 g trockener quellbarer Substanz bezeichnen.

2. Die Isotherme, die Kurve nach der die Wasserdampfspannung vom Quellungsgrad abhängt, ist wichtig, weil aus ihr nach einer einfachen thermodynamischen Formel die bei der Quellung gewonnene *freie Energie* berechnet werden kann. Diese freie Energie ist das exakte Maß dessen, was man früher die *Affinität des quellbaren Körpers zum Wasser* nannte. Es ist deutlich, daß es wichtig ist, diese Größe in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrad zu kennen.

Ist A die Abnahme der freien Energie, wenn ein teilweise gequollener Körper im Zustande 1 ein weiteres Quantum Wasser von einem Gramm aufnimmt (und dabei nicht merklich die Zusammensetzung verändert, weil der quellbare Körper in genügender Menge vorhanden), so gilt die Formel[1]):

$$A = -RT \log \text{nat } h_1,$$

wo h_1 die Wasserdampfspannung ist als Bruchteil der Maximumspannung des Wassers bei der gleichen Temperatur, R die Gaskonstante

[1]) Siehe J. R. Katz: Gesetze der Quellung. Kolloidchem. Beih. 9, 111. 1916.

für 1 g Wasser und T die absolute Temperatur ist. Für Zimmertemperatur wird diese Formel

$$A = -\frac{1252}{18} \log {}^{10}h_1,$$

Aus dieser Formel läßt sich die Abhängigkeit von A vom Quellungsgrad leicht berechnen, wenn man den Verlauf von h, als Funktion des Quellungsgrades bei Zimmertemperatur experimentell bestimmt hat (die Isotherme).

Die Dampfdrucke h, welche in dieser Formel vorkommen, sind *Gleichgewichtszustände*. Experimentell aber bestimmt man h nur als eine mit Hysterese beschwerte Größe (siehe II, 2). Es ist daher notwendig, das Gleichgewicht von zwei Seiten her zu bestimmen und den Mittelwert der beiden Bestimmungen zu nehmen.

Von den verschiedenen hier möglichen Dampfdruckbestimmungsmethoden ist die ursprünglich von Gay Lussac eingeführte, durch van Bemmelen zuerst systematisch angewandte Methode bei weitem die einfachste und zweckmäßigste. Nach ihr werden gewogene Mengen der Substanz (in Glasschälchen) in *kleinen* Exsikkatoren über Schwefelsäurewasser Gemische bekannter Densität gestellt, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Aus Regnaults alten Bestimmungen[1]), die eben um solche Messungen möglich zu machen ausgeführt wurden, kennt man die Wasserdampfspannung solcher Gemische als Funktion des Wassergehalts. Aus seinen Zahlen habe ich die folgende Tabelle berechnet, die gestattet für Zimmertemperatur die reduzierte Dampfspannung h direkt aus der mit der Westphalschen Wage gefundene Dichte der Schwefelsäure abzulesen[2]):

Spez. Gewicht bei 15° C	Schwefelsäuregehalt in %	h
1,746	81,2	0,020
1,659	73,7	0,048
1,559	65,1	0,122
1,479	57,8	0,208
1,426	52,7	0,306
1,374	47,4	0,420
1,329	42,5	0,525
1,289	38,0	0,620
1,242	32,4	0,718
1,202	27,5	0,793
1,162	22,5	0,857
1,113	16,1	0,915
1,052	7,8	0,965

[1]) Siehe Landolt, Bornstein-Meyerhoffers Tabellen. 5. Aufl. 1895. Berlin: Julius Springer, 1923.

[2]) J. R. Katz: Gesetze der Quellung, Kolloidchem. Beih. 9, 53. 1916.

Am zweckmäßigsten hält man diese 14 Schwefelsäuren (oder ähnliche; die hier angegebenen sind so gewählt, daß sie eine gleichmäßige Verteilung der Punkte über die Kurve geben) in großen Stöpselflaschen vorrätig. Die Dampfspannungen geschehen dann in kleinen Exikkatoren (unnötige Größe derselben verspätet die Gleichgewichtseinstellung)[1]; ab und zu wird gewogen und werden die Säuren erneuert bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Anwendung von Vakuum zur Förderung der Gleichgewichtseinstellung ist nicht zweckmäßig; wohl aber scheint es vorteilhaft zu sein, die Exsikkatoren mit Wasserstoffgas zu füllen, um die Diffusion des Wasserdampfes zu erleichtern. Die Exsikkatoren müssen während der Versuche in einem Raum stehen, der möglichst kleine Temperaturschwankungen aufweist[2]).

Um die Hysterese unschädlich zu machen, wird jedes Muster doppelt abgewogen. Die eine Hälfte dieser Schälchen wird einige Wochen lang in einem mit Wasserdampf gefüllten Exsikkator gestellt (noch besser mit der in II, 4 besprochenen Versuchsanordnung von L. K. Wolff und E. H. Büchner mit Wasser gesättigt, was auch viel weniger Zeit erfordert und auch deswegen zuverlässiger ist), bis angenommen werden kann, daß Sättigung eingetreten ist. Die andere Hälfte wird einige Wochen lang im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Dann wird je ein Paar solcher vorbehandelten Muster über eine der erwähnten Schwefelsäuren gestellt; 9 bis 14 solcher gleichzeitigen Versuche über verschieden konzentrierten Säuren bilden eine Versuchsreihe. Bei unbegrenzt quellbaren Körpern gelingt die Einstellung des Gleichgewichts oft nur von der trockenen Seite her gut, so daß der Mittelwert nicht angegeben werden kann.

Die folgenden Tabellen enthalten die Mittelwerte für zwei begrenzt quellbare Körper (Kasein, Nuklein); und die einseitigen Gleichgewichtszustände für zwei begrenzt quellbare Substanzen (Serumalbumin, arabisches Gummi). Für die begrenzt quellbaren Substanzen enthalten die Tabellen auch die Abnahme der freien Energie bei der Quellung[3]). Alle diese vier Substanzen sind — soweit wir bis jetzt wissen — *amorph*[4]).

Beschreiben wir zuerst die Form der Isothermen (Abb. 22—25). *Bei diesen vier Substanzen haben sie die gleiche kontinuierliche S-förmige Gestalt, wie überhaupt bei allen bis jetzt untersuchten quellbaren Substanzen.*

---

[1]) Siehe II, 4.

[2]) Für nähere Besonderheiten der Versuchsanordnung siehe Gesetze der Quellung, 52—62.

[3]) Die Tabellen und Kurven sind meiner Arbeit, Gesetze der Quellung (S. 57—61) entnommen.

[4]) Übrigens muß betont werden, daß die Unterscheidung von amorph und kristallinisch jetzt — seit Einführung der Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode — ganz anders aussieht als im Jahre 1916, als ich die »Gesetze der Quellung« schrieb.

Kasein.

i	h	$-\frac{1252}{18} \log {}^{10}h$ (in cal)
0,—	0,—	?
0,011	0,010	139
0,029	0,022	115
0,070	0,176	52,5
0,106	0,410	26,9
0,140	0,596	15,7
0,180	0,788	7,2
0,207	0,853	4,6
0,245	0,914	2,7
0,319	0,962	1,2
± 1,0	1,000	0

Nuklein.

i	h	$-\frac{1252}{18} \log {}^{10}h$ (in cal)
0,—	0,—	?
0,017	0,010	139
0,032	0,022	115
0,082	0,176	52,5
0,119	0,410	26,9
0,154	0,596	15,7
0,192	0,788	7,2
0,213	0,853	4,6
0,247	0,914	2,7
0,305	0,962	1,2
± 0,8	1,000	0

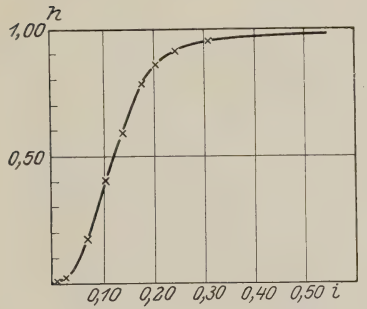


Abb. 22. Isotherme von **Kasein.**

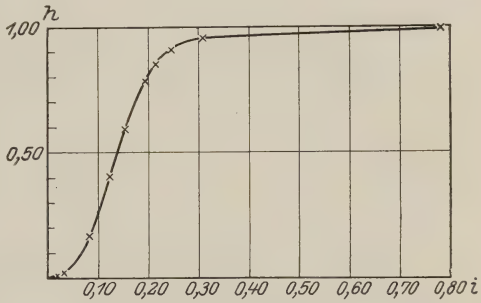


Abb. 23. Isotherme von **Nuklein.**

Serumalbumin
(von der trockenen Seite her)

i	h
0,—	0,—
0,042	0,020
0,061	0,048
0,103	0,208
0,136	0,420
0,164	0,620
0,242	0,793
0,286	0,857
∞	1,000

Gummi arabicum
(von der trockenen Seite her)

i	h	Konsistenz
0,—	0,—	Loses Pulver geblieben
0,029	0,020	,, ,, ,,
0,052	0,048	,, ,, ,,
0,107	0,208	,, ,, ,,
0,150	0,420	,, ,, ,,
0,190	0,620	,, ,, ,,
0,279	0,793	Etwas zusammengebacken
0,348	0,857	Zusammengebackene, trockene, elastische, undurchsichtige Masse
0,515	0,915	Zusammengebacken, noch nicht homogen und durchsichtig
0,811	0,965	Homogen, durchsichtig, sehr weich, noch nicht flüssig
∞	1,000	Flüssig.

Immer fängt sie bei kleinem i fast horizontal an, kehrt dann die konvexe Seite nach unten, bekommt einen Wendepunkt, wendet bei noch größerem i die konkave Seite nach unten und endet fast horizontal. *Auffällig ist die große Ähnlichkeit dieser Kurven bei chemisch so verschiedenen Stoffen, wie Eiweißkörpern, Polysacchariden, Tanninen usw.* Die Höhe des Wendepunktes scheint immer bei einem h von etwa 0,3

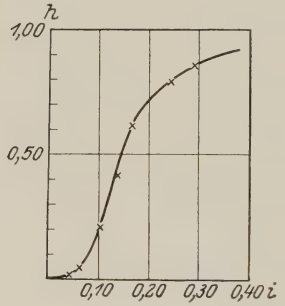


Abb. 24. Isotherme von **Serumalbumin.**

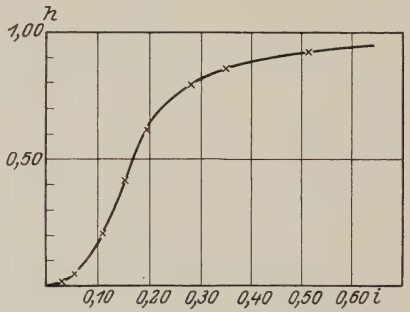


Abb. 25. Isotherme von **Gummi arabicum.**

zu liegen. Offenbar könnten alle diese Linien durch die gleiche Funktion dargestellt werden; aber die Parameter dieser Funktion wären für die verschiedenen Stoffe verschieden.

Auffällig ist auch, daß — bis auf den Verlauf bei sehr großen i — *die Kurven für begrenzt quellbare und unbegrenzt quellbare Substanzen die gleichen sind.*

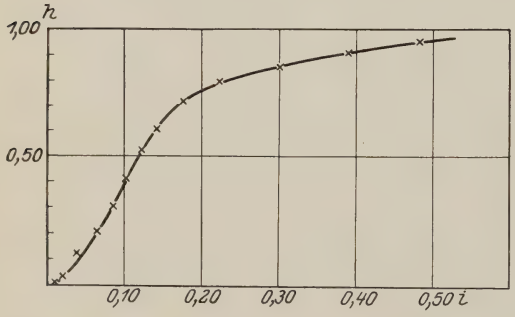


Abb. 26. Isotherme von schön ausgebildeten **Kohlenoxydhämoglobin-Kristallen.**

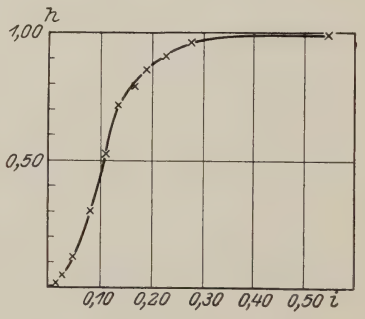


Abb. 27. Isotherme von schön ausgebildeten **Vitellin**-Kristallen (aus Kürbissamen).

Sehr interessant ist der Verlauf dieser Linien für Werte von h, die sehr wenig von 1 verschieden sind, also für die größten erreichbaren Feuchtigkeitsgrade. Da hat die Isotherme einen fast ganz horizontalen Verlauf. Ist die Substanz unbegrenzt quellbar, so wird die Linie am Ende horizontal (asymptotisch); bei begrenzt quellbaren Körpern endet

sie (fast horizontal) in das Quellungsmaximum. Der fast horizontale Verlauf macht, daß eine sehr kleine Dampfspannungserniedrigung schon einen recht erheblichen Unterschied im Quellungsgrad verursachen kann. Dadurch können allerlei Faktoren sich sehr viel stärker geltend machen als an anderen Punkten der Kurve.

Ich habe den Verlauf der Affinität zum Wasser nicht abbilden lassen, weil derselbe den gleichen Verlauf hat wie der des Quellungsdruckes (Abb. 32); beide sind nämlich proportional log h. Dieselbe steigt bei abnehmendem i erst sehr langsam (so daß die Kurve zuerst fast horizontal verläuft aber graduell etwas mehr steigt), dreht dann bei $i = 0{,}20$ bis 0,30 nach oben und verläuft dann immer stärker steigend, um fast vertikal zu enden. Nach der Formel sollte sie für $i = 0$ unendlich groß werden. Es ist aber nicht wahrscheinlich, daß das tatsächlich der Fall ist. Denn mit endlichen Mengen Substanz wird man wohl nur endliche Mengen Energie gewinnen können. Ich vermute daher, daß man die Kurve extrapolieren muß, bis sie die vertikale Achse schneidet. Die Größe von diesem höchsten Betrag an freier Energie, die sich durch die Aufnahme von 1 g Wasser in einer großen Menge *ganz* trockener Substanz gewinnen ließe, bleibt zu unsicher, müßte aber von der Größenordnung von mehreren Hundert (kleinen) Kalorien sein.

Kohlenoxydhämoglobin[1])
(aus Pferdeblut)
(von der feuchten Seite her)

i	h
0,—	0,—
0,014	0,020
0,020	0,048
0,038	0,122
0,063	0,208
0,085	0,306
0,101	0,420
0,124	0,525
0,140	0,620
0,173	0,718
0,221	0,793
0,296	0,857
0,390	0,915
0,500	0,965
0,720 / 0,700 / 0,710	1,000

Vitellin aus Kürbissamen
(von der trockenen Seite her)

i	h
0,—	0,—
0,016	0,020
0,026	0,048
0,047	0,122
0,079	0,306
0,111	0,525
0,132	0,718
0,165	0,793
0,191	0,857
0,226	0,915
0,278	0,965
± 0,55	1,000

[1]) Kohlenoxydhämoglobin läßt sich trocknen, ohne in Methämoglobin überzugehen (wie Oxyhämoglobin leider tut).

Untersucht man jetzt *quellbare Kristalle mit gut ausgebildeten Begrenzungsflächen, wie Kohlenoxydhämoglobin oder auch Vitellin aus Kürbissamen, die ohne Verlust der Kristallform quellen und entquellen, so erhält man Kurven, die sowohl in der Form wie in den Größenordnungen denen der „amorphen" Substanzen durchaus gleich sind.* Als Beispiele gebe ich die Tabellen und Kurven dieser beiden Substanzen wieder[1]).

3. Die Quellungswärme. Bei allen bis jetzt bekannten quellbaren Substanzen ist die Quellungswärme (bei der Quellung in *Wasser*) stark positiv, d. h. es wird Wärme frei bei der Quellung. Als *integrale Quellungswärme W* bezeichne ich die Wärmeentwicklung in kleinen Kalorien, die auftritt, wenn 1 g trockene Substanz *i* g Wasser aufnimmt; als *differentiale Quellungswärme w* die Wärme, die entwickelt wird, wenn eine sehr große Menge quellbarer Substanz (mit dem Quellungsgrad *i*) 1 g Wasser aufnimmt. Es gilt dann die Beziehung:

$$w = \frac{dW}{di}.$$

Die integrale Quellungswärme *W* läßt sich leicht experimentell bestimmen, und zwar in zwei verschiedenen Arten; einerseits mit thermometrischer Kalorimetrie, andererseits mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter. In beiden Fällen mißt man eigentlich die Wärmeentwicklung, welche auftritt, wenn eine bekannte Menge Substanz mit dem Quellungsgrad *i* (bestehend aus 1 g trockener Substanz und *i* g Wasser) sich völlig mit Wasser sättigt. Bestimmt man dann auch diese Wärmeentwicklung für trockene Substanz, so wird die Quellungswärme *W* als Differenz der beiden Bestimmungen gefunden. Die differentiale Quellungswärme berechnet man am besten aus der integralen; dazu muß für diese letztere eine Formel gefunden werden, welche sie in ihrer Abhängigkeit von *i* gut darstellt und *w* berechnet werden mit Hilfe der so gefundenen Parameter.

Die Technik der thermometrischen Kalorimetrie ist bei der Quellungswärme schon besonders einfach. Die quellbaren, pulverisierten Substanzen werden in lufttrockenem Zustande abgewogen und in Exsikkatoren über geeigneten Schwefelsäurelösungen bis zur ungefähren Gewichtskonstanz getrocknet; man erhält so eine Substanz von bekanntem und *gleichmäßigem* Quellungsgrad. Das Pulver wird schnell in ein dünnwandiges Glasrohr gebracht, das mit einem Kautschukstopfen gut verschlossen und dann in das mit Wasser gefüllte Kalorimetergefäß gestellt wird. Nachdem Temperaturausgleich stattgefunden hat, wird unter genau reguliertem Rühren der Gang der Temperatur abgelesen. Wenn er konstant geworden ist, wird schnell die Röhre geöffnet, der Inhalt in das Kalorimetergefäß geworfen und mit dem Wasser durchgerührt. Durchschnittlich ist der Gang des Thermometers nach vier

[1]) Diese und weitere Substanzen siehe Gesetze der Quellung, 77—85.

bis fünf Minuten wieder konstant geworden; doch sollen die Temperaturen immer viel länger verfolgt werden. Nach den bekannten Grundsätzen der Kalorimetrie wird dann die korrigierte Temperatursteigerung berechnet. Als Kalorimetergefäß dient eine Büchse aus Metallblech, die 300 bis 500 ccm Wasser enthält; man nimmt dann zweckmäßig 10 bis 20 g quellbare Substanz. Das Verfahren[1]) ist einfach und schnell, doch hat es den Nachteil, daß nur derjenige Teil der Quellung, der in den ersten fünf Minuten abgelaufen ist, bestimmt wird; freilich ist die Annäherung wohl genügend, denn die letzten Teile der Quellung haben — wegen des asymptotischen Verlaufes der Kurve der Quellungswärme — nur eine sehr geringe Wärmeentwicklung zur Folge.

Von diesem prinzipiellen Fehler sind die eiskalorimetrischen Bestimmungen weitgehend frei, da ein Versuch hier wenigstens eine Stunde dauert und leicht bis auf mehrere Stunden ausgedehnt werden kann. Die Versuchstechnik ist von H. Rodewald sehr schön für die Quellungswärme entwickelt worden[2]) und von ihm und von seinen Schülern A. Kattein[2]), H. Volbehr[3]) und Mitscherlich gebraucht worden. Ich verweise nach den ausführlichen Beschreibungen von H. Rodewald. Die wie oben vorbehandelte Substanz, deren Gewicht und Quellungsgrad bekannt sind, wird in ein Glasrohr gebracht, das mittels eines Schliffes in eine Kapillare endet. Durch diese wird das Gefäß schnell evakuiert; dann wird die Kapillare abgeschmolzen. Dieses Gefäß wird in Wasser in die innere Röhre des Eiskalorimeters gestellt; es wird gewartet bis der Gang des Instruments konstant geworden ist. Dann wird die Kapillare gebrochen — wofür Rodewald eine praktische kleine Vorrichtung konstruiert hat — so daß das Wasser in das evakuierte Glasrohr strömt und sofort das Pulver benetzt.

Nach beiden Verfahren wurden ähnliche Kurven für die Quellungswärme als Funktion des Wassergehalts erhalten. Ich gebe hier wieder — auch damit der Leser die Größenordnungen kennen lernt — die Tabellen für Kasein und für Nuklein, die nach dem thermometrischen Verfahren bestimmt wurden[4]) und die Tabelle für künstliche Stärkekörner[5]), die H. Rodewald[6]) mit dem Eiskalorimeter gemessen hat. Die Kurven sind für Kasein und für künstliche Stärkekörner wiedergegeben worden (Abb. 28 und 29)[7]).

[1]) Gesetze der Quellung, 62—63.

[2]) H. Rodewald: Landwirtschaftliche Versuchsstation **45**, 201. 1894; Untersuchungen über die Quellung der Stärke (Lipsius und Tischer, Kiel und Leipzig 1896); Zeitschr. f. physikal. Chem. **24**, 193—218; **33**, 593—604. — H. Rodewald und A. Kattein: Zeitschr. f. physikal. Chem. **33**, 579—592.

[3]) H. Volbehr: Die Quellung der Holzfaser, Diss., Kiel 1896.

[4]) Gesetze der Quellung, 63—64.

[5]) Diese künstlichen Stärkekörner geben ein schönes Linienspektrogramm, bestehen also ganz oder überwiegend aus kristalliner Substanz.

[6]) H. Rodewald: Zeitschr. f. physikal. Chem. **33**, 581.

[7]) Weitere Tabellen und Kurven siehe Gesetze der Quellung, 62—68.

Kasein		Nuklein		Künstl. Stärkekörner	
i	W(in cal.)	i	W(in cal.)	i	W(in cal.)
0,—	0,—	0,—	0,—	0,—	0,—
0,021	4,2	0,033	7,3	0,0136	4,1
0,042	9,2	0,099	15,6	0,0236	6,8
0,081	13,4	0,147	19,3	0,0347	8,4
0,154	20,1	0,182	21,7	0,0424	10,4
0,196	21,7	0,236	23,1	0,0549	12,2
		0,309	23,4	0,0970	18,3
				0,1218	21,0
				0,1716	25,3
				0,2403	29,5
				0,3135	32,0
				0,3811	32,0

Die erhaltenen Kurven sehen wie Hyperbeln aus, deren einer Ast sich der horizontalen Linie asymptotisch nähert. Sie können von der Formel der rechtwinkligen Hyperbel

$$W = \frac{A\,i}{B + i}$$

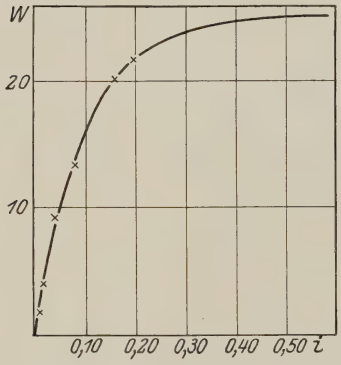


Abb. 28. Quellungswärme von **Kasein.**

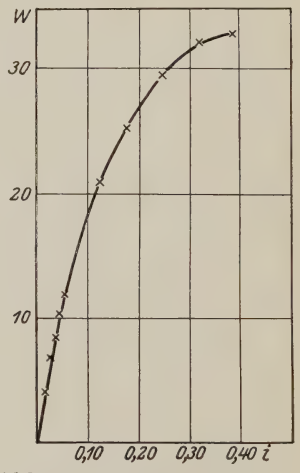


Abb. 29. Quellungswärme von **künstlichen Stärkekörnern.**

sehr gut dargestellt werden. Ebenfalls gut von einer Kurve dritten Grades

$$W = \frac{D\,i}{(E + i)^2}\,.$$

Für diese Berechnungen verweise ich auf meine ausführliche frühere Arbeit[1]).

Auffällig groß ist bei quellbaren Körpern die sogenannte erste Quellungswärme, d. h. der Wert der differentialen Quellungswärme w für $i = 0$.

[1]) Gesetze der Quellung, 66—69.

Sie ist also die Wärmeentwicklung, welche auftritt, wenn eine sehr große Menge ganz trockener Substanz 1 g Wasser aufnimmt. Man berechnet sie aus den gefundenen Parametern, z. B. zu

$$w = \frac{A}{B}.$$

So wurden die folgenden Werte gefunden[1]).

Kasein	265 Kalorien,
Nuklein	310 Kalorien,
Zellulose (Filtrierpapier) . .	390 Kalorien,
Inulin	420 Kalorien,
Künstliche Stärkekörner . .	315 Kalorien,
(veränderte) Holzfaser . .	265 Kalorien.

Bis jetzt ist von den gut ausgebildeten Kristallen, die quellen und in ihren Dimensionen entsprechend zunehmen ohne Verlust der Form, nur das *Edestin* auf seine Quellungswärme hin untersucht worden[2]). Die Kurve ist in nichts von denen von Kasein und Nuklein zu unterscheiden. $\left[\frac{dW}{di}\right]_{i=0}$ beträgt etwa 200 Kalorien; ist also von der gleichen Größe wie bei „amorphen" Eiweißkörpern.

4. Die Volumkontraktion bei der Quellung. Das Volum quellbarer Körper ist bei erster Annäherung additiv, d. h. das Volum des gequollenen Körpers ist ungefähr die Summe des Volums des Körpers vor der Quellung und des Volums der aufgenommenen Flüssigkeit. Diese Additivität der Volumina drückt sich auch in der „Quellung" aus; denn, wo das Volum annäherungsweise additiv ist und der Körper (mikroskopisch) homogen bleibt, *müssen* die Dimensionen des Körpers zunehmen.

Aber wie schon Quincke[3]) gefunden hat, ist (bei der Quellung in Wasser) das Totalvolum immer *kleiner* als die Summe der beiden Volumina; es tritt eine *Volumkontraktion* auf.

Als Volumkontraktion C bezeichne ich die Volumkontraktion in Kubikzentimetern, die auftritt, wenn 1 g trockene quellbare Substanz i g Wasser aufnimmt. Hier kann man (wie bei den Quellungswärmen) die integrale Volumkontraktion C von der differentialen Volumkontraktion c unterscheiden.

Die Bestimmungen von C als Funktion des Wassergehalts sind nur möglich, wenn man eine Pyknometerflüssigkeit finden kann, die vom untersuchten Körper gar nicht imbibiert wird. Bei Polysacchariden und Eiweißkörpern ist *Benzin* meist eine geeignete Flüssigkeit (eine Fraktion vom Kochpunkt 80—100° C fand ich am zweckmäßigsten; niedrig

[1]) Ebenda, 70.

[2]) J. R. Katz: Zitt. Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, **31**, 333—336. 1922.

[3]) H. Quincke, Pflügers Archiv, **3**, 332—338, 1870.

kochende Bestandteile stören, weil sie zu leicht verdampfen). Bei anderen Substanzen ist es kaum oder nicht möglich, eine geeignete Pyknometerflüssigkeit zu finden. Die Kontrolle führt man zweckmäßig so aus, daß man bestimmt, ob der feste Körper im Dampf der Pyknometerflüssigkeit (mit einer Zufügung einer gelösten nicht-flüchtigen Substanz, der den Dampfdruck um etwa 10% erniedrigt, um zufällige Kondensationen auszuschließen) in Gewicht zunimmt; oder ob die Benetzung merklich Wärme entwickelt.

Ein sehr zweckmäßiges Pyknometerfläschchen für solche Bestimmungen bei quellbaren Körpern hat H. Rodewald vorgeschlagen[1]), auf dessen Beschreibung ich hinweise.

Ich gebe hier die Tabelle für Nuklein, für Kasein und für künstliche Stärkekörner und die Kurven für die letztgenannten beiden Substanzen[2]) wieder.

Diese Kurven lassen sich rechnerisch gut darstellen durch die rechtwinklige Hyperbel[3]):

$$C = \frac{fi}{g + i}.$$

Kasein		Nuklein		Künstl. Stärkekörner	
i	C	i	C	i	C
0,—	0,—	0,—	0,—	0,—	0,—
0,0269	0,0097	0,0132	0,0091	0,0262	0,0078
0,0806	0,0237	0,0292	0,0299	0,0897	0,0207
0,1207	0,0338	0,1515	0,0482	0,1373	0,0318
0,1661	0,0399	0,1849	0,0537	0,2003	0,0433
0,2139	0,0434	0,3325	0,0588		

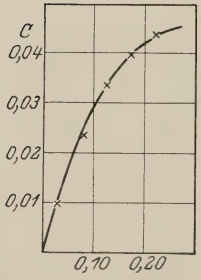


Abb. 30. Volumkontraktion von Kasein.

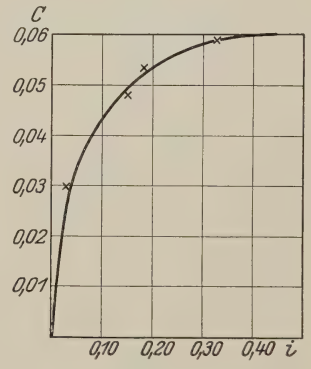


Abb. 31. Volumkontraktion von künstlichen Stärkekörnern.

[1]) H. Rodewald: Zeitschr. f. physikal. Chem. 24, 201.
[2]) Gesetze der Quellung, 71—72.
[3]) Für diese Rechnungen verweise ich auf: Gesetze der Quellung, 73—74.

Auffällig groß ist die *erste* Volumkontraktion, d. h. diejenige, welche auftritt, wenn eine große Menge eines ganz trockenen quellbaren Körpers *ein* g Wasser aufnimmt. Nach obenstehender Formel wurde für $\left(\frac{dC}{di}\right)_{i=0}$ berechnet:

Kasein	0,39 ccm,
Künstliche Stärkekörner . .	0,26 ccm,
(Veränderte) Holzfaser . . .	1,00 ccm.

Für Nuklein würde man sogar einen Wert von über 1,00 ccm finden. *Jedenfalls verschwindet ein großer Teil des Volums des neu zugefügten Wassers bei der ersten Wasseraufnahme, wenigstens* $^1/_3$ *desselben.* Die Theorie der Quellung wird von dieser merkwürdigen Tatsache Rechenschaft zu geben haben.

Von den gut ausgebildeten Kristallen, die quellen und dabei entsprechend größer werden ohne Verlust der Form, ist bis jetzt nur das *Edestin* untersucht worden[1]). Die Kurve ist in nichts von denen bei „amorphen" Substanzen zu unterscheiden; $[c]_{i=0}$ ist etwa 0,3 ccm, also von der gleichen Größe wie bei „amorphen" Substanzen.

5. Die spezifische Wärme. Die spezifische Wärme quellbarer Körper ist annäherungsweise additiv, d. h. die Wärmekapazität eines gequollenen Körpers ist ungefähr die Summe derjenigen des trockenen Körpers und des aufgenommenen Wassers. Über die Abweichungen vom Gesetz der Additivität ist noch nicht viel bekannt. Doch haben H. Rodewald und seine Schüler A. Kattein und H. Volbehr[2]) darüber einige Tatsachen gesammelt bei Stärkearten und bei (veränderten) Holzfasern. Doch wissen wir nicht ob dieselben für andere quellbare Körper anwendbar sind.

Kasein		Künstliche Stärkekörner		Veränd. Holzfaser	
i	$\frac{C}{W}$	i	$\frac{C}{W}$	i	$\frac{C}{W}$
0,—	15×10^{-4}	0,—	11×10^{-4}	0,—	32×10^{-4}
0,027	16×10^{-4}	0,026	11×10^{-4}	0,035	31×10^{-4}
0,081	17×10^{-4}	0,090	12×10^{-4}	0,080	30×10^{-4}
0,121	19×10^{-4}	0,137	14×10^{-4}	0,127	29×10^{-4}
0'166	20×10^{-4}	0,200	16×10^{-4}	0,166	28×10^{-4}
0,214	19×10^{-4}				

6. Empirische Beziehungen zwischen Quellungswärme und Volumkontraktion. Die Hyperbeln der Volumkontraktion gleichen denjenigen

[1]) J. R. Katz: Zitt. Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, **31**, 333—336. 1922.

[2]) loc. cit.

der Quellungswärme; bei grober Annäherung sind beide Größen einander proportional.

Das Verhältnis $\frac{C}{W}$ hängt aber doch deutlich vom Quellungsgrade ab, wie vorstehende Tabelle zeigt[1]).

Da $\frac{C}{W}$ vom Quellungsgrad abhängt, vergleicht man diese Größe zweckmäßig für den Wassergehalt Null und findet dann

Kasein	15×10^{-4}
Nuklein	30×10^{-4}
Inulin	28×10^{-4}
Künstliche Stärkekörner	11×10^{-4}
(Veränderte) Holzfaser	32×10^{-4}
gut ausgebildete Edestinkristalle	14×10^{-4}

Es liegt also das Verhältnis bei verschiedenartigen quellbaren Körpern immer innerhalb der Grenzen 10×10^{-4} *und* 32×10^{-4}*; und zwar ist sie bei gut ausgebildeten Kristallen von der gleichen Größenordnung wie bei „amorphen" Körpern.*

7. Thermodynamische Beziehungen. Ich werde hier nur einige der wichtigsten dieser Beziehungen anführen. Für die übrigen verweise ich nach meiner früheren Monographie „Die Gesetze der Quellung"[2]).

a) Die Änderung der Quellungswärme mit der Temperatur hängt zusammen mit der Abweichung der spezifischen Wärme vom Gesetz der Additivität.

$$\frac{dW}{dt} = k - k_0 ,$$

wo k_0 die additiv berechnete spezifische Wärme ist, k die beobachtete.

Bei erster Annäherung ist die spezifische Wärme additiv, also die Quellungswärme unabhängig von der Temperatur.

b) Der Einfluß von Temperatur und Druck auf den Wassergehalt im Quellungsmaximum hängt zusammen mit der Größe der Quellungswärme bzw. der Volumkontraktion in diesem Punkt. Es wäre einfach dafür Formel abzuleiten.

c) Der Quellungsdruck kann berechnet werden aus der reduzierten Wasserdampfspannung h des quellbaren Körpers. Wenn die Quellung durch einen perforierten Stempel oder sonstwie behindert wird, entsteht ein Druck gegen diesen Stempel. Gleichgewicht tritt ein, wenn dieser Druck eine bestimmte Größe erreicht hat, abhängig vom erreichten Quellungsgrad. Dieser Quellungsdruck scheint nicht unbeträchtlich mit Hyste-

[1]) Gesetze der Quellung, 75—76.
[2]) loc. cit. 104—110.

rese beschwert zu sein; ich verweise z. B. auf die alten Messungen J. REINKES[1]) mit seinem Oedometer (oidein = quellen). Für den *Gleichgewichtsdruck* besteht eine *einfache Beziehung zur Dampfspannung*. Für den Fall eines begrenzt quellbaren Körpers, der mit einem durchlöcherten Stempel belastet ist, besteht die Beziehung[2]):

$$P = -\frac{1}{v_0} RT \log \text{nat}\, h ,$$

wobei v_0 das spezifische Volum der Flüssigkeit ist (genauer ist $v_0 = \frac{dV}{di}$, wo V das Volum des gequollenen Körpers ist, berechnet auf 1 g trockener Substanz; für additive Volumina und nicht zu kleine i wird v_0 das spezifische Volum der Flüssigkeit; sonst ist die Volumkontraktion in Rechnung zu stellen).

Für 17° C findet man annäherungsweise (für die Quellung in Wasser)[3]):

$$P = -2935 \log {}^{10} h .$$

Kasein			Elastin			Inulin		
i	h	P (in Atm.)	i	h	P (in Atm.)	i	h	P (in Atm.)
± 1,0	1,000	0	± 1,2	1,000	0	± 1,05	1,000	0
0,319	0,962	62	0,358	0,965	45	0,400	0,962	62
0,245	0,914	115	0,247	0,915	113	0,283	0,914	115
0,207	0,853	200	0,213	0,857	200	0,231	0,853	200
0,180	0,788	300	0,201	0,793	300	0,196	0,788	300
0,140	0,596	675	0,181	0,718	420	0,148	0,596	675
0,106	0,410	1150	0,146	0,525	820	0,116	0,410	1150
0,070	0,176	2200	0,106	0,306	1450	0,090	0,176	2200
0,029	0,022	4880	0,065	0,122	2700	0,070	0,022	4880
0,011	0,010	5870	0,033	0,022	4880			

Diese einfache Formel gestattet uns, aus den experimentell bestimmten Wasserdampfspannungen die Quellungsdrucke zu berechnen[4]) [5]) [6]).

[1]) loc. cit.

[2]) Für die Ableitung der Formel siehe H. FREUNDLICH: Kolloidchem. Beih. **3**, 442. 1912 und J. R. KATZ: Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, **25** April 1913.

[3]) Gesetze der Quellung, 107—109.

[4]) In meinen früheren Abhandlungen sind diese Rechnungen von einigen Rechenfehlern entstellt worden. Ich gebe hier die dort gegebenen Tabellen verbessert wieder.

[5]) Experimentelle Bestimmungen des Quellungsdruckes (gegen Wasser) findet man bei J. REINKE (loc. cit.) für Laminaria, bei H. FREUNDLICH und E. POSNJAK bei Gelatin; ihre Kurven zeigen ähnlichen Verlauf wie die oben abgebildete.

[6]) Über die Versuche von H. FREUNDLICH und E. POSNJAK (direkte Messungen des Quellungsdrucks) siehe den Abschnitt über Quellung in organischen Flüssigkeiten.

In Abb. 32 habe ich eine dieser Tabellen als Kurve abgebildet: Die Kurve verläuft bei größerem Wassergehalt fast horizontal, bei $i = 0{,}30$ bis $i = 0{,}15$ nach oben biegend (mit der konvexen Seite nach unten) und steigt immer schneller. Und zwar wird die Größe des Quellungsdruckes bald sehr erheblich: bei lufttrockenen Körpern ist er schon 400 bis 500 Atmosphären, bei $h = 0{,}30$ beträgt er 1500 Atmosphären, bei $h = 0{,}10$ ist er 3000 Atmosphären, bei $h = 0{,}01$ beträgt er 6000 Atmosphären usw. Die höheren Zahlen geben aber — wegen den Annäherungen, die bei der Ableitung der Formel gemacht worden sind — nur die Größenordnung richtig an. Aber jedenfalls können bei der Benetzung ganz trockener quellbarer Körper Drucke von mehreren Tausenden Atmosphären entstehen. Wir verstehen daher die Anwendung des Quellungsdrucks durch die alten Ägypter zum Sprengen von Felsen; und in der Steinzeit, z. B. durch die Pfahlbautenbewohner der Schweiz zum Sprengen von Steinen für die Herstellung von Steinäxten und anderen Werkzeugen.

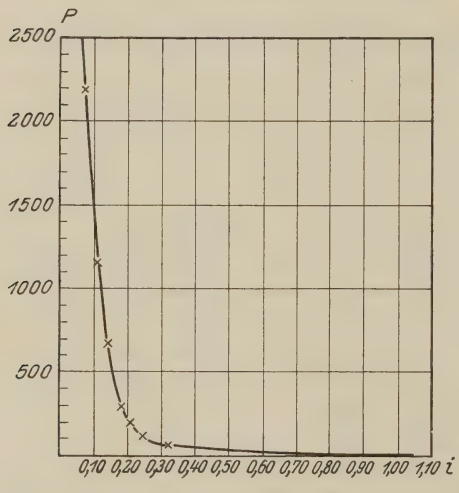


Abb. 32. Quellungsdruck von Kasein.

d) Das in einem gequollenen Körper enthaltene Wasser zeigt eine — oft bedeutende — Gefrierpunktserniedrigung. Polanyi[1]) hat zuerst eine Formel abgeleitet, nach der die Schmelzpunktserniedrigung von anderen bekannten Größen abhängt. Es können leicht sehr große Gefrierpunktserniedrigungen auftreten. Für einen Kasein mit $i = 0{,}011$ z. B. berechnete Polanyi eine Erniedrigung von 120°.

8. Die annähernde Gleichheit von Abnahme der freien Energie und von Wärmeeffekt bei der Quellung. Nach den Nernstschen Wärmetheorien besteht beim absoluten Nullpunkt der Temperatur Gleichheit zwischen Wärmetönung und Abnahme der freien Energie. Erfahrungsgemäß besteht diese Gleichheit bei Veränderungen im festen Zustande oft *annäherungsweise* auch noch bei Zimmertemperatur. Es ist daher wünschenswert, den Sachverhalt bei der Quellung experimentell zu untersuchen[2]).

[1]) M. Polanyi: Zeitschr. f. physikal. Chem. 88, 627. 1914.

[2]) Eine theoretische Untersuchung über die dabei im Falle der Quellung vernachlässigten Termen auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems gibt J. R. Katz: Das Gesetz der idealen konzentrierten Lösungen bei quellbaren Körpern, Nernst-Festschrift, W. Knapp, Halle 1912, 201—214.

Wenn ein teilweise gequollener Körper ein weiteres Quantum Wasser von 1 g aufnimmt, und dabei von dem Zustand 1 in den Zustand 2 übergeht, so ist die Abnahme der freien Energie bei dieser Veränderung $RT \log \text{nat} \frac{h_2}{h_1}$ oder $\frac{1252}{18} \log^{10} \frac{h_2}{h_1}$. Die Wärmetönung ist $w_1 - w_2$.

Die Prüfung der Gleichheit kann nur gut geschehen in dem engen Gebiet, in dem die Hysterese wenig stört (also zwischen $h = 0$ und $h = 0{,}40$). Der Wert von W ist unsicher, da er als Differentialquotient nach der Formel $W = \frac{Ai}{B+i}$ oder $W = \frac{Ai}{(B+i)^2}$ berechnet werden muß. So wurde gefunden:

h	i	$\frac{1252}{18} \log \frac{^{10}h_2}{h_1}$	$w_1 - w_2$ aus $\frac{Ai}{B+i}$	$w_1 - w_2$ aus $\frac{Ai}{(B+i)^2}$
		Kasein.		
0,022	0,011	63	63	61
0,176	0,029			
0,410	0,070	26	32	36
		Zellulose.		
0,048	0,0195	44	50	38
0,208	0,0315			
0,420	0,0410	21	23	23
		Nuklein.		
0,022	0,032	63	84,5	74
0,176	0,082			
0,410	0,119	26	30	34

Wie man sieht, sind die Abweichungen zwar nicht unerheblich, aber doch nicht größer als der Unterschied zwischen den beiden, in verschiedener Art berechneten Werten von $w_1 - w_2$, also nicht größer als die Unsicherheit in dieser Größe. Wir dürfen also annehmen, *daß Wärmetönung und Abnahme der freien Energie bei der Quellung annäherungsweise gleich sind*, wenigstens im untersuchten Gebiet.

Die S-förmige Gestalt der Isotherme läßt sich nun auf Grund dieser Beziehung erklären[1]). Diese theoretische Betrachtung lehrt weiter, daß bei den verschiedensten quellbaren Körpern der Wendepunkt ungefähr bei der gleichen reduzierten Dampfspannung liegt; tatsächlich hatten wir diese Regelmäßigkeit schon experimentell festgestellt. Weiter muß dann das Gesetz gelten, daß die Isotherme ein um so längeres horizontales Anfangsstück haben wird, je größer $\frac{A}{B}$ ist. Es wird also die Kurve eine um so ausgesprochenere S-form haben, je größer die erste

[1]) Siehe Gesetze der Quellung, 114—117.

Quellungswärme $\left(\frac{dW}{di}\right)_{i=0}$ ist. Tatsächlich ist bei quellbaren Körpern die S-Form ausgeprägt und diese Wärmegröße bedeutend (250—420 Kalorien).

Was bedeutet diese Gleichheit von Wärmetönung und Abnahme der freien Energie für das Wesen der Quellung? Die Aufnahme des Wassers kann auf zwei Ursachen beruhen, entweder auf der gegenseitigen *Anziehung* der kleinsten Teilchen der beiden Bestandteile zueinander, oder auf dem *Diffusionsdrang* des Wassers in den festen Körper (d. h. auf seiner Neigung, ein größtmögliches Volum einzunehmen, eventuell unter Durchdringung des anderen Körpers). Die Abnahme der freien Energie beruht auf diesen beiden zusammen. Dagegen ist die Wärmetönung, d. h. die Abnahme der *inneren* Energie, die Folge nur von der Anziehung. In Fällen, wo der Diffusionsdrang die überwiegende Ursache der Wasseraufnahme bildet, ist von Gleichheit der beiden thermodynamischen Größen keine Rede (z. B. bei idealen verdünnten Lösungen). Es bedeutet aber die annähernde Gleichheit von Wärmetönung und Abnahme der freien Energie, daß *die Aufnahme des Wassers hauptsächlich auf der Anziehung beruht*, und daß dieser gegenüber der Diffusionsdrang wenig bedeutend ist[1]). Eben so haben sich schon die älteren Biologen den Mechanismus der Quellung vorgestellt.

V. Die Analogie in den quantitativen Gesetzen von Quellung und Auflösung.

1. Die Analogie mit flüssigen Lösungen. Vergleichbar sind dann vor allem solche flüssige Substanzen, die sich stark mit Wasser mischen, wenig oder keine eigene Dampfspannung besitzen, und die bei der Mischung eine stark positive Mischungswärme und Volumkontraktion zeigen. Als solche kommen vor allem Schwefelsäure, Phosphorsäure (Ortho) und Glyzerin in Betracht.

Es zeigt sich dann eine bis in Einzelheiten gehende Analogie in den quantitativen Gesetzen von Quellung und Auflösung. Ich werde sie hier kurz beschreiben[2]).

a) Die Isotherme. Dieselbe hat bei Schwefelsäure und bei Phosphorsäure typisch die gleiche Form wie bei quellbaren Substanzen, mit der gleichen S-Form wie dort beschrieben. Bei Schwefelsäure ist das horizontale Anfangsstück (bei kleinen i) etwas mehr ausgesprochen als

[1]) Es kann wegen dieser Gleichheit *die Energie der Quellung fast zu hundert Prozent in äußere Arbeit umgesetzt werden.* Diese Tatsache gibt uns wahrscheinlich die Erklärung, wie es möglich ist, daß Hill u. A. bei der Muskelkontraktion 60prozentige und noch größere Nutzeffekte beobachtet haben (R. Höber: Die Arbeitsleistung der Verbrennungsvorgänge in den Organismen, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 738—746, speziell 743).

[2]) Ausführlich in: Gesetze der Quellung, 118—146.

bei quellbaren Substanzen, bei Phosphorsäure etwas weniger. Der Wendepunkt liegt auch hier bei einem h von ungefähr 0,30. Bei Glyzerin scheinen horizontaler Anfangsteil und Wendepunkt eben noch bemerkbar zu sein. Ich gebe die Isotherme der Schwefelsäure wieder und bitte dieselbe mit den Isothermen quellbarer Körper zu vergleichen (Abb. 33).

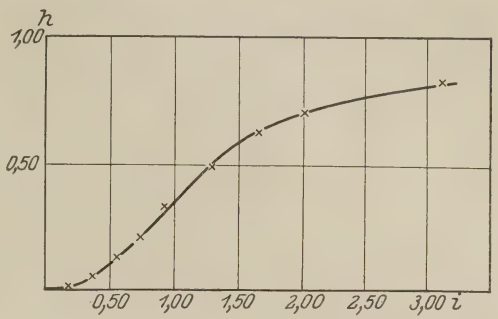


Abb. 33. Isotherme von **Schwefelsäure** (und Wasser).

b) *Die Mischungswärme.* Hier ist zwischen integraler und differentialer Mischungswärme zu unterscheiden. Die integrale Mischungswärme W — d. h. die Wärmeentwicklung, welche auftritt, wenn 1 g der Substanz i g Wasser aufnimmt — hängt nach einer rechtwinkligen Hyperbel

$$W = \frac{A\,i}{B + i}$$

vom Quellungsgrade ab. Das gilt sowohl für Schwefelsäure wie für Phosphorsäure und für Glyzerin. Ich reproduziere in Abb. 34 die Kurve der Schwefelsäure.

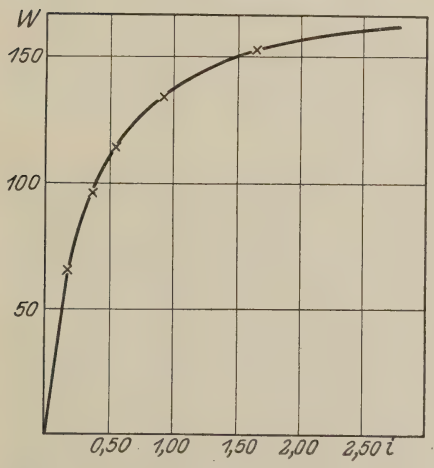


Abb. 34. Mischungswärme von **Schwefelsäure** (und Wasser).

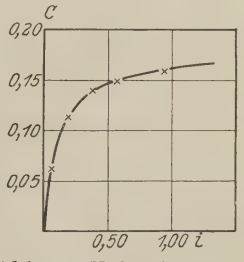


Abb. 35. Volumkontraktion von **Schwefelsäure** (und Wasser).

Aus diesen Messungen und Berechnungen läßt sich die differentiale Mischungswärme berechnen. Dieselbe beträgt für $i = 0$:

Schwefelsäure . . . 550 Kalorien,
Phosphorsäure . . 150 Kalorien,
Glyzerin . . . . . 20 Kalorien.

c) Die Volumkontraktion. Auch diese Kurve läßt sich nach einer rechtwinkligen Hyperbel berechnen, sowohl bei Schwefelsäure wie bei Phosphorsäure und bei Glyzerin. Als integrale Volumkontraktion bezeichne ich dann wiederum die Abweichung vom Gesetz der Additivität, die auftritt, wenn man 1 g Substanz mit i g Wasser mischt. Ich lasse die Kurve für Schwefelsäure abbilden (Abb. 35).

Die differentiale Volumkontraktion für $i = 0$ beträgt:

Schwefelsäure . .	1,35 ccm,
Phosphorsäure . .	0,145 ccm,
Glyzerin	0,60 ccm.

d) Die spezifische Wärme. Diese Größe ist auch hier ausgesprochen additiv. Von den Abweichungen vom Gesetz der Additivität wissen wir noch nicht viel.

e) Beziehungen zwischen Mischungswärme und Volumkontraktion. Auch hier besteht bei grober Annäherung Proportionalität zwischen beiden Größen. Für $i = o$ beträgt das Verhältnis $\frac{C}{W}$ die folgenden Werte[1]):

Schwefelsäure . . .	19×10^{-4}
Phosphorsäure. . .	11×10^{-4}
Glyzerin	25×10^{-4}

Wir können daher die überraschende Tatsache feststellen, daß *bei mischbaren Substanzen wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Glyzerin das Verhältnis von der gleichen Größenordnung ist wie bei quellbaren Substanzen (Polysaccharide, Eiweißkörper).*

f) Thermodynamik der Gemische. Zu bemerken ist hier nur, daß Quellungsdruck und osmotischer Druck vergleichbar sind. Thermodynamisch gesprochen sind sie eigentlich identisch. Denn in beiden Fällen handelt es sich um einen Druck der entsteht, wenn die eine Komponente in einem beschränkten Raum gehalten wird, während die andere — das Wasser — sich im ganzen Raume frei bewegen kann. Der gleiche thermodynamische Beweis, mit dem man bekanntlich beweisen kann, daß die Größe des osmotischen Druckes von der gebrauchten Membran unabhängig ist (W. Ostwald), ließe sich ebenso anwenden auf den Fall, daß — wie bei quellbaren Körpern — die eine Komponente mit anderen Mitteln als mit einer halbdurchlässigen Membran in einem beschränkten Teil des Raumes gehalten werden kann.

Übrigens gelten natürlich die gleichen Formeln wie bei quellbaren Körpern.

g) Die annähernde Gleichheit von Abnahme der freien Energie und Wärmetönung. Diese Beziehung — die schon im Jahre 1894, also

[1]) Gesetze der Quellung, 130.

lange vor dem Wärmetheorem — von W. NERNST gegeben wurde[1]), heißt hier das *Gesetz der idealen konzentrierten Lösungen*. Als solche bezeichnet man eben Lösungen, bei denen die oben genannte annähernde Gleichheit besteht. So findet man:

Schwefelsäure				Phosphorsäure			
i	h	$\frac{1252}{18} \log \frac{10 h_2}{h_1}$	$w_1 - w_2$	i	h	$\frac{1252}{18} \log \frac{10 h_2}{h}$	$w_1 - w_2$
0,441	0,0355			0,032	0,020		
0,874	0,2610	60,0	60,1	0,157	0,116	53	55
1,081	0,3634	10,03	11,22	0,312	0,262	25	30
1,824	0,6387	17,06	17,14	0,484	0,425	15	16
2,69	0,7931	6,54	6,49	0,702	0,586	10	10
5,37	0,9273	4,73	4,73	1,087	0,728	7	8
16,82	0,9816	1,72	1,64				

Im Hinblick auf dieses Gesetz ist es nun sehr interessant, die Tatsache zu betrachten, daß der horizontale Anfangsteil der Isotherme bei Schwefelsäure etwas stärker ist als bei quellbaren Substanzen, bei Phosphorsäure etwas schwächer, während er bei Glyzerin so gut wie fehlt. Das Gesetz der idealen konzentrierten Lösungen verlangt, daß dann die erste Mischungswärme bei Schwefelsäure etwas größer, bei Phosphorsäure etwas kleiner, bei Glyzerin viel kleiner ist als bei quellbaren Substanzen. Tatsächlich lehren das die Zahlen:

Schwefelsäure .	550 Kalorien,	Kasein . .	265 Kalorien,
Phosphorsäure .	150 Kalorien,	Nuklein . .	310 Kalorien,
Glyzerin . . ,	20 Kalorien,	Zellulose. .	390 Kalorien,
		Inulin. . .	430 Kalorien.

Wichtig ist endlich, daß bei idealen konzentrierten Lösungen die Aufnahme von Wasserdampf in die wasserfreie Substanz ebensowenig dem HENRYschen Gesetz folgt, wie bei quellbaren Körpern. *In beiden Fällen stimmt die Freundlichsche sogenannte Adsorptionsformel, während das Henrysche Gesetz nicht stimmt; bei der Aufnahme von Wasserdampf in Schwefelsäure und in Phosphorsäure stimmt die Freundlichsche Formel sogar besonders schön*[2]). Es ist das — nebenbei bemerkt — ein deutlicher Beweis, daß das Stimmen dieser Formel nicht zu beweisen braucht, daß Oberflächenadsorption vorliegt. Abb. 36 gibt die Abhängigkeit von $\log h$ von $\log i$. Nach der Freundlichschen Formel sollte die Kurve eine gerade Linie sein. Sie ist bei Schwefelsäure und Phosphorsäure besonders ganz gerade!

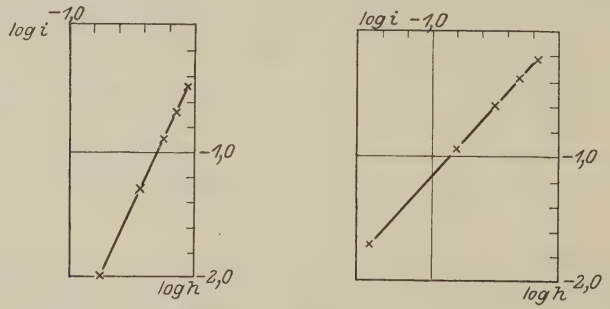
2. Die Analogie in den quantitativen Gesetzen von Quellung und Auflösung als Arbeitshypothese. Wie wir gesehen haben, geht diese von

[1]) W. NERNST: Wiedem. Ann. 53, 57. 1894. Siehe auch sein Lehrbuch der Physikalischen Chemie unter „Ideale konzentrierte Lösungen".

[2]) J. R. KATZ, Gesetze der Quellung, 171.

mir zuerst gefundene Analogie[1]) bis in die Einzelheiten durch. Sie bildet eine Tatsache, der jede Quellungstheorie Rechnung tragen muß[2]). Wer Mizellartheorie für richtig hält, muß dann auch diese Theorie erklären. Besonders auffällig scheint mir in dieser Hinsicht, daß das Verhältnis von Volumkontraktion und Wärmetönung bei beiden Gruppen innerhalb der gleichen Größenordnung liegt, nämlich zwischen den Grenzen 10×10^{-4} und 32×10^{-4} $\frac{\text{ccm}}{\text{cal}}$. Denn diese Tatsache ist auf Grund der Mizellartheorie vorläufig nicht zu erklären.

Aber abgesehen von ihrer theoretischen Bedeutung[3]) bildet diese genaue Analogie eine fruchtbare *Arbeitshypothese* beim Studium der Quellungserscheinungen. Will man z. B. studieren, wie der Brechungsindex sich bei der Quellung ändert, so läßt sich der Verlauf weitgehend auf Grund der Analogie mit Gemischen voraussehen. Bei dem Studium



a) **Schwefelsäure.** b) **Phosphorsäure.**

Abb. 36. Die Freundlichsche „Adsorptionsformel" bei der Aufnahme von Wasserdampf. a) in Schwefelsäure; b) in Phosphorsäure.

der Quellung in Flüssigkeitsgemischen z. B. wird diese Arbeitshypothese ein kräftiges Hilfsmittel bilden bei der Erklärung der oft so komplizierten Erscheinungen.

3. Die Analogie mit Kristallen, deren Kristallwasser nach einer kontinuierlichen Kurve von der Wasserdampfspannung abhängt. G. Tammann[4]) hat zuerst ein Beispiel eines solchen Kristalls gefunden, und zwar beim Magnesiumplatinzyanür. Es stellte sich dann heraus — im besonderen

[1]) Zitt. Versl. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam, Nov. 1910; Dez. 1910.

[2]) W. Nernst nimmt in der 10. Auflage seines Lehrbuches der Physikalischen Chemie, S. 134, die Ansicht an, daß die Quellungserscheinungen am ehesten auf die Bildung einer festen Lösung beruhen, und von den Adsorptionserscheinungen zu trennen sind.

[3]) Ich werde die theoretische Erklärung der Quellung nächstes Jahr, im zweiten Teil dieses Referats, ausführlich besprechen.

[4]) G. Tammann: Wiedem. Ann. **63**, 16—22. 1897; Zeitschr. f. physikal. Chem. **27**, 323—336. 1898.

durch die Versuche von E. LÖWENSTEIN —, daß eine ganze Reihe von Kristallen diese Eigenschaft zeigt (Zeolithe, Strychninsulfat, basisches Zirkonoxalat, Oxalate von Cerium und anderen seltenen Erden usw.). Ich habe dann später gezeigt, daß einige Flavonolderivate und davon abgeleitete Glukoside ähnliches aufweisen[1]). Sicher würde man noch viele neue Beispiele finden, falls man nur danach suchen würde.

In allen diesen Fällen hat man Isothermen von S-förmiger Gestalt gefunden, die denen von Schwefelsäure auffällig ähneln. Als Beispiel (Abb. 37) ist die Isotherme von basischem Zirkonoxalat hier abgebildet worden. Nur ist der horizontale Anfangsteil (bei kleinen i) meistens viel länger als es bei flüssigen Substanzen der Fall ist.

Es liegt auf der Hand zu glauben, daß das auf Hydratbildung beruht. Es scheint sich bei diesen Kristallen um Mischkristalle-Wasser zu handeln, wobei ein Teil der Wassermoleküle chemisch gebunden wird. Wie man sich das genauer vorzustellen hat, lehrt die Röntgenspektrographie. Ich werde bald ausführlichere Mitteilungen darüber machen.

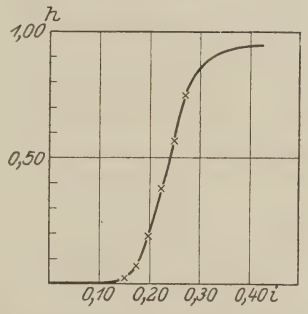


Abb. 37. Isotherme von schön ausgebildeten Kristallen von **basischem Zirkonoxalat.**

Besonders interessant ist das von LÖWENSTEIN beobachtete *basische Zirkonoxalat*[2]), eine Substanz, die aber bisher leider noch nicht reproduziert werden konnte (siehe I, 5). Sie besteht — nach LÖWENSTEINS Beschreibung — aus pyramidenartigen doppelbrechenden Kristallen; bringt man diese unter eine Glasglocke über 5%ige Schwefelsäurelösung, *so nehmen sie Wasser auf und werden dabei bedeutend größer.* Ein Kristall z. B., der mit einer 30%igen Schwefelsäurelösung ($h = 0{,}75$) in Gleichgewicht gekommen war, hatte eine Länge von 17 Skalenteilen; nachdem er drei Tage lang über 5%iger Schwefelsäure gestanden hatte, war die Länge 32 Skalenteile geworden[3]). Das Größerwerden ist ein gleichmäßiges, so daß die Kristallform erhalten bleibt. Hier ist die Analogie mit den quellbaren Kristallen eine vollkommene. Die Kristalle LÖWENSTEINS wurden bei der Wasseraufnahme weich; sie bekamen eine Konsistenz wie Butter. Genau das gleiche habe ich bei gewissen quellbaren Eiweißkristallen (Hämoglobin, Edestin) beobachtet; trocken sind diese hart und spröde, ein Quellungsmaximum aber weich und plastisch (siehe auch VI).

---

[1]) Gesetze der Quellung, 134—135. 1916.
[2]) E. LÖWENSTEIN: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 63, 117, 1909.
[3]) loc. cit. 117.

VI. Die Änderungen der Kohäsion bei der Quellung.

1. Der Einfluß der Größe und der Anordnung der Kristallite auf die Kohäsion. Die früher (I, 11) besprochenen Schwierigkeiten sind vielleicht nirgends im Quellungsproblem so auffällig als eben bei den Änderungen der Kohäsion. Wir werden uns daher hier mit einer von Zufälligkeiten abhängigen Übersicht behelfen müssen.

Besonders wichtig für die allgemeine Übersicht dieser Gruppe von Erscheinungen scheint mir die in der Metallographie und Metallurgie gewonnene Einsicht, daß bei polykristallinischen festen Körpern die Größe und Ordnung der Kristallite für die Kohäsion gleich wichtig oder oft sogar wichtiger ist als die Eigenschaften der Einzelkriställchen. Wo nun die quellbaren Substanzen, welche ein Röntgenspektrum geben, zum größeren Teil polykristallinisch sind, da ist der Einfluß der Größe und der Ordnung der Kristallite sicher von großer Bedeutung für das Studium der Kohäsion solcher quellbarer Körper. Dieses gilt im Besonderen für die Faserstoffe. Wie wir gesehen haben (III, 5 und III, 6) kann die Röntgenspektrographie bedeutende Aufschlüsse geben über diese beiden Punkte. Neue Untersuchungen werden darum besonders dann fruchtbar werden, wenn Kohäsion und Röntgendiagramm mit einander verglichen werden und in ihrer Beziehung zur Quellung betrachtet werden.

a) Über den Einfluß der Kristallitgröße auf die Kohäsion quellbarer Körper wissen wir noch fast nichts. Wahrscheinlich würde eine röntgenspektrographische Untersuchung an Kunstseiden hier Wichtiges lehren können. Bei Metallen hat man die Erfahrung gemacht, daß *die Kohäsion um so größer ist je kleiner die Kristallite sind.* Prüfung dieser Regel bei Kunstseiden wäre sehr wichtig. Vielleicht gehört die Zunahme der Festigkeit bei der Merzerisierung von Zellulose (und bei der analogen Behandlung von Wolle und Seide; siehe II, 5) zu diesem Thema; zur Zeit reichen die vorliegenden Tatsachen nicht aus, diese Auffassung zu verteidigen oder zu prüfen.

b) Über den Einfluß der Ordnung der Kristallite auf die Kohäsion wissen wir etwas mehr bei quellbaren Körpern. Die auffällig große Kohäsion der Faserstoffe in der Richtung der Faserachse beruht wohl sicher auf der weitgehenden Parallelordnung der Kristallite, wie die sich auch im fibrillären Bau (Spaltbarkeit) und in der Anisotropie äußert. Bringt man durch Ausziehen im stark gequollenen Zustande in einer durch Präzipitation entstandenen Hydratzellulose (Film, Kunstseide) eine Parallelordnung der Kristallite zustande — dieselbe kann auch röntgenographisch festgestellt werden —, so nimmt damit die Kohäsion in dieser Richtung bedeutend zu (R. O. Herzog). Endlich kann man leicht an Kunstseiden feststellen, daß ihre Kohäsion in der Faserrichtung ceteris paribus um so größer ist, und dessen Verminderung bei

der Quellung um so kleiner ist, je besser die Parallelordnung der Kristallite gelungen ist. Auch für diesen Einfluß der Ordnung der Kristallite gibt es bekannte metallographische Parallelen (Verfestigung).

c) *Je dichter die Kristallite liegen* (oder lagen im Moment, wo der quellbare Körper sich bildete), *um so größer ist die Kohäsion.* So gibt BECKER[1]) an, daß Kunstseiden im allgemeinen eine um so größere Festigkeit besitzen, je konzentrierter an Zellulose die Lösungen waren, aus der sie gefällt wurden.

Besonders wichtig wäre es, zu untersuchen, in welchem Grade diese Faktoren *die Änderung der Kohäsion bei der Quellung* beeinflussen. Denn dadurch würde auch über das Wesen der Quellung und über die Frage, ob ein Teil der Kohäsionsänderung bei der Quellung auf Änderungen *im* Einzelkristallit beruht, viel Licht fallen. Bei der Zellulose — wo röntgenographisch keine Änderung in den Einzelkristalliten nachgewiesen werden konnte (III, 4) — scheint zuweilen die Regel zu gelten, daß, je größer die Kohäsion, um so kleiner auch ihr Abfall bei der Quellung, (wohl in Folge der Parallelordnung der Kristallite). Doch sind weitere Untersuchungen — unter röntgenographischer Kontrolle und unter Vergleichen mit den Erfahrungen der Metallographie — nötig, bis man hier verallgemeinern darf. Bezeichnend ist auch die früher (I, 10) erwähnte Regel, daß, *je größer die Kohäsion in trockenem Zustande (je kleiner die Dehnbarkeit), um so kleiner im allgemeinen die Quellbarkeit.* Hier öffnet sich ein weites und fruchtbares Gebiet für neue Untersuchungen.

Bei Verfestigungsversuchen muß übrigens auch mit der *Möglichkeit von Gitteränderungen* gerechnet werden. Aus der Metallographie wissen wir, daß dann das DEBYE-SCHERRER-Verfahren, das monochromatisches Röntgenlicht gebraucht, viel weniger empfindlich ist für das Nachweisen von leichten Gitterveränderungen als das Laue-Verfahren, das polychromatisches Röntgenlicht gebraucht. Fast alle wichtigen Erfahrungen sind da mit dem Laue-Verfahren gewonnen worden. Bei der Untersuchung der quellbaren Körper wird aber leider das Laue-Verfahren nicht leicht gebraucht werden können, da bei diesen Körpern die Kristallite submikroskopisch sind.

Besonders wichtig für das Studium der Kohäsionsänderungen bei der Quellung wären die Einzelkristalle von Eiweißkörpern, die leicht in 5 mm- (und größeren) Exemplaren gezüchtet werden können. Denn vieles spricht doch dafür, daß wir es hier mit homogenen Phasen zu tun haben. Und auch bei solchen Kristallen treten die Kohäsionsänderungen bei der Quellung *typisch* auf. Vielleicht werden solche Kristalle für die Kohäsion quellbarer Körper ähnliche Bedeutung bekommen wie Einkristalle für das Studium der Kohäsion der Metalle

[1]) BECKER: Die Kunstseide, W. Knapp, Halle a. S. 1912.

erlangt haben. Über Untersuchungen dieser Art hoffe ich bald berichten zu können.

2. Die Polarität der Kohäsion. Bei Faserstoffen ist es eine längst bekannte Tatsache, daß die Kohäsion in der Faserrichtung eine ganz andere ist, als in der dazu senkrechten Richtung. Wie groß dieser Unterschied sein kann, hat eine interessante Untersuchung von R. Auerbach hervorgehoben[1]). Der Elastizitätsmodul wurde in der Richtung der Faserachse direkt bestimmt, in der Querrichtung aus dem Torsionsmodul geschätzt. Sie war bei Woll- und Baumwollfasern im ersten Fall etwa 2000mal größer als im zweiten Fall.

Noch interessanter sind die Verhältnisse bei Holz, wo die Kohäsion in der radiären und in der tangentialen Richtung im allgemeinen verschieden ist, obwohl beide Richtungen senkrecht zur Faserrichtung stehen. Eine genaue Vergleichung dieser polaren Kohäsion mit der gleichfalls polaren Quellung unter Kontrolle der Röntgenogramme, — bei in geeigneten Richtungen gelegten Schnitten — könnte möglicherweise zu wichtigen Resultaten führen für die Theorie der Quellung.

3. Die Änderung der reversibelen Dehnbarkeit (des Elastizitätsmoduls) bei der Quellung. Beschränken wir uns vorläufig zu solchen Dehnungen, die reversibel sind. Die Dehnung folgt dann annäherungsweise dem Hookeschen Gesetz, sie ist proportional der dehnenden Kraft. In trockenen Zuständen ist es leicht, solche reversibele Dehnungen zu machen; denn die Elastizitätsgrenzen liegen bei ziemlich großen Kräften. Im sehr feuchten Zustand aber — wo schon eine mäßig starke Kraft sehr große Dehnungen hervorruft — ist es sehr schwierig — unter Umständen unmöglich — reversibel zu dehnen; denn schon bei den kleinsten Kräften fängt die Substanz an, zu *fließen. Eigentlich ist es daher bei gequollenen und quellbaren Substanzen immer notwendig, die elastische Dehnung und die Fließung nebeneinander zu bestimmen.* C. Maxwell[2]) hat 1868 eine Formel vorgeschlagen für die Deformationen eines festen Körpers, der fließen kann. Ist S die Deformation, F die dehnende Kraft, so bewirkt die Kraft F einmal eine elastische Deformation, welche proportional mit F ist, also $\frac{1}{E} F$ ist (wo E der Elastizitätsmodul ist), anderseits eine Fließung $\frac{dS}{dt}$, die proportional der wirkenden Kraft, also $\frac{1}{\sigma} F$ ist, wo σ der Viskositätskoeffizient ist. Nach Aufhören der Kraft bleibt die Fließung bestehen, die Dehnung nicht. C. Maxwell nahm nun an, daß bei jedem Körper, fest oder flüssig, beide Äußerungen der deformierenden Kraft sich addieren. Das führt zu der Formel

[1]) R. Auerbach: Kolloid-Zeitschr. **32**; 369—373, 1923.
[2]) Philosoph. Mag. [XIV] **35**, 134. 1868.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{E}\frac{dF}{dt} + \frac{1}{\sigma}F .$$

Ist σ klein (und ändert sich die Kraft nicht zu schnell mit der Zeit), so darf man das erste Glied dem zweiten gegenüber vernachlässigen. Dies ist der Fall der Flüssigkeiten. Ist im Gegenteil σ sehr groß, so fällt das zweite Glied dem ersten gegenüber fort; dieses ist charakteristisch für den festen Zustand. Bei halbfesten Körpern endlich machen beide Glieder der Gleichung sich geltend. Deformierende Kräfte bewirken eine elastische Deformation, die in eine Fließung übergeht. Viele quellbare Körper befinden sich nahe dem Quellungsmaximum in diesem Zustande. *Bei solchen müssen daher immer Deformation und deformierende Kraft beide als Funktion der Zeit gemessen (etwa registriert) werden.* Dieses Prinzip ist bis jetzt leider noch nicht ausgenutzt worden.

Denn die Gleichung MAXWELLS zeigt dann den Weg, wie man auch in sehr feuchten Zuständen die elastische Dehnung noch untersuchen könnte. Aber bis jetzt liegen keine Versuchsreihen vor, die diese Komplikation so behandeln, obwohl das die allein richtige Versuchstechnik wäre. Ich verzichte deswegen auf die genaue Beschreibung der bei den Versuchen gebrauchten Versuchstechnik, verweise auf die Abhandlungen und Bücher über Festigkeitsprüfung. Wir müssen uns hier beschränken auf das vorhandene Material, das meist von einem andern Gesichtspunkt aus und für praktische Zwecke gesammelt wurde und das, vom theoretischen Gesichtspunkt aus, recht dürftig ist. Ich wähle eine Versuchsreihe von J. REINKE[1]) bei Laminaria und eine von W. HERZBERG[2]) bei Papier.

Änderung des Elastizitätsmodus der Laminaria.

Wassergehalt W	E
lufttrocken	430
40% Wasser mehr als lufttrocken	24,5
90% „ „ „ „	9,0
140% „ „ „ „	3,0
230% „ „ „ „	1,7
350% „ „ „ „	1,5

Dehnbarkeit $\frac{dl}{dp}$ von Schreibpapier.

Weder Laminaria noch Schreibpapier genügen den Bedingungen der Homogenität usw. wie wir sie früher gefordert haben (II, 1) für die Substanzen, an denen die Gesetze der Quellung studiert werden sollen. Als erste Orientierung über den Verlauf der Erscheinung mögen sie genügen. Bessere Untersuchungen sind aber notwendig und zur Zeit auch möglich.

[1]) loc. cit.

[2]) W. HERZBERG: Papierprüfung, 9. 1902. Berlin: Julius Springer.

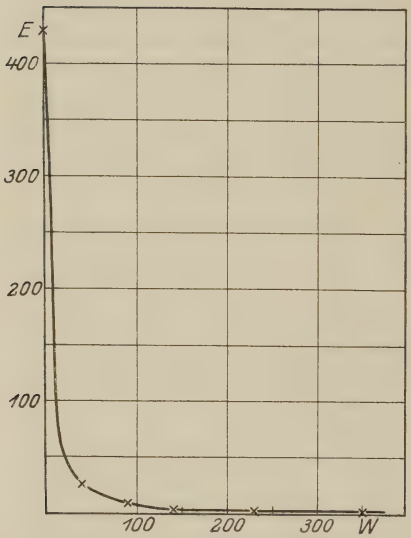


Abb. 38. Elastizitätsmodul von Laminaria.

Teile Wasser pro 100 T. trockener Substanz	$\frac{dl}{dp}$
2,4	2,90
4,8	2,18
5,8	1,83
6,6	1,54
7,0	1,19
12,7	0,67
17,9	0,43

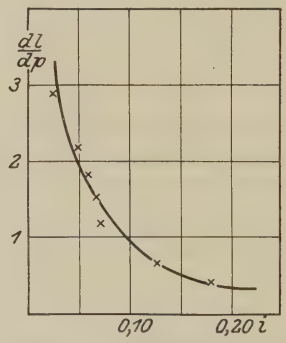


Abb. 39. Dehnbarkeit von Schreibpapier.

Übrigens ist noch auf die Arbeit von W. Leick[1]) hinzuweisen, nach der bei verschieden konzentrierten Gelatingelen der Elastizitätsmodul nahezu dem Quadrat der Gelatinkonzentration proportional ist.

4. Die Querkontraktion μ bei der reversibelen Dehnung. Wenn ein fester Körper in einer bestimmten Richtung gedehnt wird, zeigt die Erfahrung, daß er in den dazu senkrechten Richtungen schmäler wird. Wenn die Deformation klein ist, sind diese Verschmälerungen der Verlängerung proportional. μ ist der Koeffizient, der angibt, wie groß die Verschmälerung ist, wenn die Verlängerung *eins* beträgt. Für feste Körper liegt der Wert von μ zwischen 0,2 und 0,5; und zwar ist μ im allgemeinen um so kleiner, je härter der Körper ist, während μ fast genau den Wert $^1/_2$ hat, wenn die Substanz halbfeste Eigenschaften besitzt.

Experimentell hat man z. B. für μ gefunden:

Stahl . . .	0,269	Ebonit . . .	0,389
Glas . . .	0,245	Kautschuk . .	0,490
Kupfer . .	0,329	Paraffin. . .	0,500
Blei . . .	0,400	Leimgallerte .	0,500

[1]) W. Leick: Drudes Ann. **14**, 139. 1904; vgl. auch v. Bjerkén: Wiedem. Ann. **43**, 817. 1891.

Was μ molekulartheoretisch bedeutet, und wie diese Größe mit anderen Parametern des festen Zustandes zusammenhängt, läßt sich zur Zeit noch gar nicht übersehen. Wäre der feste Körper wirklich homogen, so könnte man denken, daß μ der Maßstab für die *elastische* Verschiebbarkeit der Moleküle wäre. Denn dort, wo — wie in Flüssigkeiten — die Moleküle frei beweglich sind, da wird (weil die Flüssigkeit bei der Dehnung ihr spezifisches Gewicht kaum verändern wird) die Ausdehnung in der Längsrichtung von einer halb so großen Schrumpfung in jeder der beiden Querrichtungen begleitet sein müssen. Es wird also μ genau $^1/_2$ sein. Man könnte es sich dann weiter so vorstellen, daß μ um so kleiner sein wird, je weniger die Moleküle gegeneinander beweglich sind; denn um so weniger wird der Körper senkrecht zur Zugrichtung nachgeben. Die Beweglichkeit über die wir hier reden, wäre dann eine *elastische Beweglichkeit*, d. h. eine solche wobei die Moleküle nach Aufhören der Kraft in ihre Gleichgewichtslagen zurückkehren. Sie ist wohl zu unterscheiden von der Beweglichkeit beim Fließen.

Nun sind aber — wie wir gesehen haben — bei polykristallinischen festen Körpern Größe und Ordnung der Kristallite für die Kohäsion wenigstens so wichtig wie die Eigenschaften der Einzelkristallite. Die Erscheinung wird deshalb so kompliziert, daß es sehr schwierig sein wird, zur Zeit deren Theorie einigermaßen genügend zu entwerfen.

Wie μ sich mit dem Quellungsgrad ändert, ist noch kaum untersucht worden. Eine solche Untersuchung wäre von hervorragender Bedeutung, sowohl für die Theorie der Quellung wie für die Theorie der Größe μ. Doch dürfen wir es als sicher annehmen, daß diese Größe bei *trockenen* quellbaren Körpern von der Größenordnung 0,3 bis 0,45 ist und bei stark gequollenen Substanzen kaum von $^1/_2$ zu unterscheiden.

5. *Der Zusammenhang zwischen dem Elastizitätsmodul und der Querkontraktion* μ. Dieser Zusammenhang ist für das Quellungsproblem wichtig, weil er — wie ich zuerst nachgewiesen habe[1]) — den Grund enthüllt — oder wenigstens einen wichtigen Teil der Gründe, — warum der Elastizitätsmodul bei der Quellung so stark abnimmt.

Nach einer bekannten Formel ist nämlich

$$E = \frac{3\,(1-2\,\mu)}{K},$$

wo K die *kubische Kompressibilität* ist, also die relative Verkleinerung des Volumens durch einen Drucke 1 pro qcm.

Stellen wir uns nämlich vor, daß bei einem Würfel mit der Kantenlänge 1 aus isotropem Material auf zwei einander gegenüber liegenden Seitenflächen einen Zug 1 ausgeübt wird, so entsteht dadurch eine Verlängerung $\frac{1}{E}$ in der Richtung des Zuges. Dadurch entsteht in jeder

[1]) Gesetze der Quellung, 150—151. 1916.

der beiden dazu senkrechten Richtungen eine Verkürzung $\frac{\mu}{E}$. Wird nun der Würfel auf jeder seiner Flächen einem Zug 1 ausgesetzt, so erfährt er in jeder der drei Richtungen eine Verlängerung

$$\frac{1-2\mu}{E},$$

also eine Volumzunahme

$$\frac{3(1-2\mu)}{E}.$$

Eine ebenso große Volum*ab*nahme würde der Würfel erleiden, wenn man ihn auf jeder seiner Flächen mit dem Druck 1 belasten würde; diese Volumabnahme ist nun eben das, was man die kubische Kompressibilität nennt.

Aus dieser Formel kann man leicht einige wichtige Folgerungen ziehen über den Verlauf der Kohäsion bei der Quellung. Wie wir gesehen haben, nähert μ bei starker Quellung mehr und mehr dem Grenzwerte $^1/_2$. *Wenn aber μ sich dem Werte $^1/_2$ nähert, konvergiert der Faktor $1-2\mu$ gegen Null. Daß E so stark bei der Quellung abnimmt, kann daher erklärt werden durch die Näherung von μ zum Werte $^1/_2$.*

Dieser Zusammenhang macht auch die interessanten Versuchsergebnisse v. Bjerkens[1]) erklärlich, der bei stark gequollener Gelatine Werte bis zu 0,02 für den Elastizitätsmodul gefunden hat (während dieser Parameter bei anderen festen Körpern Werte von 100 bis 20 000 besitzt).

Inwieweit auch eine Änderung der kubischen Kompressibilität (K) für den Verlauf des Elastizitätsmoduls verantwortlich ist, wissen wir noch nicht. Aber es läßt sich vermuten, daß sie beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand von der gleichen Größenordnung bleibt, da bei Substanzen von verwandten chemischen Eigenschaften, bei denen die Kompressibilität bekannt ist, der Parameter bei flüssigen und bei festen Körpern ähnliche Werte besitzt. So wissen wir z. B., daß bei flüssigem Quecksilber K den Wert $3{,}0 \times 10^{-6}$ besitzt und bei festen Metallen von der Größenordnung $0{,}5 \times 10^{-6}$ ist.

Anderseits ist aber zu beachten, daß bei organischen Flüssigkeiten K größer sein kann als bei Wasser; da nun bei starker Quellung der Wert für Wasser den totalen Wert von K stark beeinflussen wird, läßt sich vermuten, daß K etwas abnehmen könnte, und daß dieser Faktor auch etwas beitragen könnte zu der Abnahme des Elastizitätsmoduls bei der Quellung[2]). Einige gute systematische Messungen

[1]) v. Bjerkén: Wiedem. Ann. **43**, 817. 1891.

[2]) Siehe z. B. C. Barus, Phil. Mag. (5) **26**, 183 (1880); Sill. Journ. (4) **6**, 285 (1898).

über den Einfluß des Quellungsgrades auf die Kompressibilität, z. B. bei Leim, würden uns aber viel weiter bringen als alle Spekulationen. Es ist erwünscht, daß sie gemacht werden.

6. *Die Abnahme der Sprödigkeit bei der Quellung; Kraft und Dehnungsgrad bei Bruch.* Es ist eine altbekannte Erfahrung der Biologen, daß Pflanzenteile die trocken, hart und spröde sind, bei Wasseraufnahme weich und biegsam werden. Die gleiche Änderung beobachtet man beim Weichwerden von Zwieback oder von der Kruste des Brotes[1]) in feuchter Luft.

Die Sprödigkeit äußerst sich darin, daß bei Einwirkung einer tangentialen Kraft die Substanz schon bei kleiner Biegung zerbricht. Durch Quellung wird sie biegsam; sie kann dann auch stark gebogen werden ohne zu reißen. Dieser Unterschied hängt offenbar eng zusammen mit dem *Dehnungsgrad bei Bruch*, d. h. derjenigen Dehnung in Prozenten, wobei die Substanz reißt. Offenbar ist dieselbe in gequollenem Zustande viel größer als trocken; aber die *Kraft bei Bruch* ist gequollen bedeutend kleiner als trocken.

Alle diese Tatsachen sind noch schwer zu erklären, da man überhaupt noch nicht weiß, wie es kommt, daß ein gedehnter fester Körper bei einer bestimmten Dehnung plötzlich reißt[2]). Aber vielleicht darf man doch die folgende Betrachtung anstellen. Die Kohäsion beruht nach der gewöhnlichen Auffassung auf der Anziehung der Moleküle oder der Mizellen des festen Körpers zueinander. Bei der Quellung kommen sie auf größerem Abstande voneinander zu liegen; das würde die Abnahme des Elastizitätsmoduls verständlich machen. Wie ist dann die paradoxe Tatsache zu erklären, daß der Dehnungsgrad bei Bruch durch die Quellung *zunimmt*, statt abzunehmen. Zwar könnte man anführen, daß die Kraft bei Bruch abnimmt — wie man nach obiger Theorie erwarten müßte — aber das Nichtstimmen der obigen Tatsache ist eine zu große Abweichung: die Dehnung bei Bruch nimmt zu, obwohl die Moleküle auf größerem Abstande voneinander zu liegen kommen. Offenbar liegt der Fehler dieser oft ausgesprochenen Theorie darin, daß sie bei der Attraktion die Moleküle der aufgenommenen Flüssigkeit einfach vernachlässigt, wenn sie die Attraktion berechnet. Wahrscheinlich müssen wir annehmen, daß zwei Moleküle des festen Körpers, die schon zu weit voneinander entfernt liegen um sich noch merklich anziehen zu können, durch ein zwischengelegenes Wassermolekül wieder aufeinander wirken können, indem beide das Wassermolekül anziehen. Und vielleicht darf man sogar bei der Aufstellung dieser Theorie die Anziehung der Wasser-

[1]) J. R. Katz, Das Altbackenwerden der Brotkruste vom physikalisch-chemischen Standpunkt behandelt, Zeitschr. f. Elektrochem. 1913.

[2]) Siehe z. B. M. Polanyi Theorie, der einen Quantensprung beim Reißen annimmt.

moleküle zueinander nicht außer Acht lassen, Als Analogon konnte man die Berechnung des Innendrucks $\frac{a}{v^2}$ in der van der Waalsschen Formel für Flüssigkeit anführen; nach der von van der Waals abgeleiteten Formel ist a eine quadratische Funktion der Zusammensetzung des binären Gemisches[1]), sie besteht aus der Summe von drei Termen von dem der erste von der Attraktion der Moleküle der ersten Substanz zueinander abhängt, der zweite von der gegenseitigen Attraktion und der dritte von der der zweiten Substanz.

Solche theoretische Betrachtungen würden vielleicht von der *Zunahme* der Dehnung bei Bruch die Erklärung geben können. Möglicherweise aber läßt sich diese Zunahme auch von einer anderen Seite her erklären, nämlich aus der Zunahme der Größe μ. Denn wenn μ genau $^1/_2$ ist, ändert sich das spezifische Volum der Substanz bei der Dehnung nicht, d. h. die Moleküle werden zwar gegeneinander (elastisch) verschoben, aber im Mittel bleibt ihr Abstand der gleiche. Es ist dann gewiß nicht befremdend, daß bei einer solchen Art Dehnung der Körper eine stärkere Deformation aushalten kann, ohne zu reißen, als bei einer Dehnung, bei der das spezifische Volum (und daher das Mittel der Molekular- oder Mizellarabstände) zunimmt. Diese Vergrößerung des Volums ist aber um so bedeutender, je kleiner μ ist. Da bei der Quellung μ bedeutend zunimmt, wäre die Zunahme des Dehnungsgrades bei Bruch (die Abnahme der Sprödigkeit) bei der Quellung gut verständlich. Es ist aber auch noch mit einer etwaigen Orientierung länglicher Teilchen zu rechnen.

Aus den Tabellen, welche die Dehnung und die Kraft bei Bruch als Funktion des Wassergehalts angeben, zitiere ich hier die Versuche von W. Herzberg bei Papier[2]):

i	Kraft bei Bruch kg	Dehnung bei Bruch %
0,023	6,1	2,1
0,046	5,7	2,6
0,056	5,3	2,9
0,066	4,9	3,2
0,070	4,3	3,6
0,127	2,9	4,3
0,179	2,1	4,8

Wie bei allen angeführten Versuchen über die Änderungen der Kohäsion bei der Quellung gilt hier die Kritik, daß eine Wiederholung an *homo-*

[1]) J. D. van der Waals: Kontinuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes. Zweiter Teil.

[2]) W. Herzberg: loc. cit.

genem, isotropem Material notwendig ist. Vielleicht läßt sich das mit gewissen Films und Drähten der Kunstseidenindustrie erreichen (obwohl diese meistens in der Faserrichtung ganz andere Eigenschaften haben als senkrecht dazu, und meistens röntgenspektrographisch Orientierung der Kristallite zeigen). Sobald der Körper anisotrop ist — wie die meisten oder alle Kunstseiden — haben wir mit einem viel verwickelteren Problem zu tun, das mit dem vorher erwähnten nicht verwechselt werden soll!

7. *Die Zunahme der Fluidität σ.* Wir haben früher gesehen (VI, 3), daß die Größe der Fluidität σ (der nichtelastischen Molekularbeweglichkeit) nach MAXWELLS Formel den Hauptunterschied bildet zwischen fest und flüssig; und dann, daß auch der Verlauf von 1—2 μ (neben der Änderung von σ) wesentlich für diesen Übergang ist. Es würde daher von größter Bedeutung sein, die Größen μ und σ in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrade systematisch zu untersuchen, und in ihrer etwaigen gegenseitigen Abhängigkeit; nicht nur für die Theorie der Quellung, sondern für den Übergang fest-flüssig überhaupt wäre das sehr wichtig.

Aber *eine* merkwürdige Tatsache kennen wir schon jetzt. Es kann der Fall eintreten, daß μ schon fast ganz den Wert der Flüssigkeiten hat, während σ noch die Größenordnung der festen Körper besitzt[1]). Es ist das der Fall bei *Gallerten.* Solche Gallerten sind noch typische feste Körper, ihr σ ist also noch sehr groß[1]). Es ist der sehr kleine Wert der Größe 1—2 μ, der ihnen die eigentümliche Beweglichkeit gibt, die für Gallerten so charakteristisch ist.

Besonders interessant werden solche Gallerten, wenn man ausrechnet, wie wenige Gelatinemoleküle und wie viele Wassermoleküle eine solche Gallerte enthält. Es sei das Molekulargewicht des Gelatins bloß 4000, dann enthält eine 1%ige Gallerte doch nur *ein* Gelatinmolekül auf 22000 Wassermoleküle. Und doch geben diese wenigen Gelatinmoleküle dem Ganzen die Eigenschaften des festen Zustandes! Wie das möglich ist, und wie eine solche kleine Zahl Gelatinmoleküle die Werte von μ und von σ so stark beeinflussen kann, ist wohl als ein Schlüssel des ganzen Quellungsproblems zu betrachten.

8. *Die Änderung der Härte bei der Quellung.* Ein trockenes Stück Leim *reißt* ein gequollenes, ist auffällig *härter.* Genaue Messungen

[1]) Darauf beruht ein altes photomechanisches Reproduktionsverfahren. Eine mit Kaliumbichromat getränkte Gelatinscheibe wird belichtet und mit Wasser gewaschen; die belichteten Stellen sind unlöslich geworden, die anderen lösen sich. Legt man nun auf die so behandelte Platte eine dünne Bleiplatte und preßt man beide aufeinander, so fließt das Blei und nimmt genau das Negativ der Form der Gelatinscheibe an. Es scheint daher, daß der Viskositätskoeffizient σ bei der Gelatinegallerte noch größer ist, als beim Blei! Während umgekehrt 1—2 μ beim Blei viel größer sein wird als bei der Gallerte.

nach modernen Methoden der Härtebestimmung wären erwünscht, fehlen aber zur Zeit. Solche müßten streng die Abnahme der Härte und die Zunahme der Plastizität unterscheiden.

Wie man sieht, ist unsere Kenntnis an manchen Stellen, besonders, was die Kohäsionsänderungen betrifft, noch sehr dürftig. Nächstes Jahr hoffe ich den zweiten Teil und damit die Ausführungen des Themas abzuschließen. Die Arbeit wird behandeln: Die Quellung bei Körpern mit Komplikationen; die Hysterese bei der Quellung; die Geschwindigkeit des Quellens; die Quellung in organischen Flüssigkeiten; die Quellung in Flüssigkeitsgemischen; die Quellung in Lösungen ionisierender Substanzen, Färbbarkeit von und „Adsorption" in quellenden Körpern; und dann zum Schluß die Frage nach der theoretischen Erklärung im Lichte der behandelten Tatsachen noch einmal studieren. Am Ende dieses II. Teiles werde ich versuchen eine Literaturübersicht über Quellung zu geben.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Herausgegeben von der

Schriftleitung der „Naturwissenschaften“

1. Band: Mit 35 Abbildungen. (407 S.) 1922

12,50 Goldmark; geb. 14 Goldmark / 3 Dollar; geb. 3,35 Dollar

Inhaltsübersicht:

Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921. Von Dr. R. Prager, Neubabelsberg. — Die Relativitätstheorie. Von Professor Dr. Hans Thirring, Wien. — Statistische Mechanik. Von Professor Dr. Paul Hertz, Göttingen. — Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen. Von Professor Dr. R. Grammel, Stuttgart. Mit 15 Abbildungen. — Der Nernstsche Wärmesatz. Von Professor Dr. A. Eucken, Breslau. Mit 2 Abbildungen. — Wärmestrahlung. Von Professor Dr. F. Henning, Berlin-Lichterfelde. — Kontaktpotential. Von Professor Dr. Alfred Coehn, Göttingen. — Chemische Kinetik. Von Professor Dr. Max Bodenstein, Hannover. — Photochemie. Von Professor Dr. Max Bodenstein, Hannover. — Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Von Oberregierungsrat Dr. Friedrich Auerbach, Berlin. Mit 1 Abbildung. — Röntgenstrahlenspektroskopie. Von Professor Dr. M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf. Mit 1 Abbildung. — Fortschritte im Bereich der Kristallstruktur. Von Professor A. Johnsen, Berlin. — Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie. Von Dr. Gregor Wentzel, München. Mit 3 Abbildungen. — Stand der Theorie der Bandenspektren. Von Professor Dr. A. Kratzer, Münster. Mit 4 Abbildungen. — Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz. Von Professor Dr. Peter Pringsheim, Berlin. — Das periodische System der chemischen Elemente. Von Professor Dr. Fritz Paneth, Berlin. Mit 6 Abbildungen.

2. Band: Mit 38 Abbildungen. (252 S.) 1923

8,40 Goldmark; geb. 9,65 Goldmark / 2 Dollar; geb. 2,30 Dollar

Inhaltsübersicht:

Die Bewegungen der Fixsterne. Von Dr. J. Hopmann, Bonn. — Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung. Von Dr. G. Schnauder, Potsdam. — Das Milchstraßensystem. Von Professor Dr. A. Kopff, Heidelberg. Mit 1 Abbildung. — Die Polhöhenschwankungen. Von Professor Dr. B. Wanach, Potsdam. Mit 1 Abbildung. — Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen. Von Professor Dr. F. Henning, Berlin-Lichterfelde. Mit 2 Abbildungen. — Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen. Von Professor Dr. J. Franck, Göttingen. Mit 1 Abbildung. — Magnetismus und Atombau. Von Professor Dr. Walter Gerlach, Frankfurt a. M. Mit 3 Abbildungen. — Fortschritte beim Zeemaneffekt. Von Professor Dr. Alfred Landé, Tübingen. Mit 2 Abbildungen. — Über das Element 72 (Hafnium). Von Professor Dr. Fritz Paneth, Berlin. Mit 3 Abbildungen. — Kaltreckung und Verfestigung. Von Dr. G. Masing und Dr. M. Polanyi, Berlin. Mit 25 Abbildungen.

Die Bezieher der „Naturwissenschaften“ erhalten die »Ergebnisse« zu einem um 10 % ermäßigten Vorzugspreis.

Die Naturwissenschaften

Herausgegeben von

Arnold Berliner

Unter besonderer Mitwirkung von **H. Braus** in Würzburg

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte

Jährlich erscheinen 52 Nummern

Vierteljährlich 7,50 Goldmark (zuzügl. Versandspesen) / 1,80 Dollar und 0,40 Dollar für Porto und Verpackung

Physikalisches Handwörterbuch

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten herausgegeben von

A. Berliner und **K. Scheel**

Mit 573 Textfiguren — (VI, 903 Seiten)

Gebunden 39 Goldmark / Gebunden 9,30 Dollar

Lehrbuch der Physik in elementarer Darstellung

Von

Dr.-Ing. e. h. Dr. **Arnold Berliner**

Dritte, erweiterte Auflage. (Etwa 800 Seiten.) Erscheint im Herbst 1924

Naturwissenschaftliche Monographien und Lehrbücher.

Herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften". *Die Bezieher der „Naturwissenschaften" erhalten die Monographien zu einem dem Ladenpreise gegenüber um 10% ermäßigten Vorzugspreis.*

Erster Band: **Allgemeine Erkenntnislehre.** Von **Moritz Schlick.** Zweite Auflage. In Vorbereitung

Zweiter Band: **Die binokularen Instrumente.** Nach Quellen und bis zum Ausgang von 1910 bearbeitet. Von Dr. phil. **Moritz von Rohr,** wissenschaftlicher Mitarbeiter der Optischen Werkstätte von Carl Zeiß in Jena und a. o. Professor an der Universität Jena. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 136 Textabbildungen. (320 S.) 1920.
8 Goldmark; gebunden 11 Goldmark / 1,95 Dollar; gebunden 2,65 Dollar

Dritter Band: **Die Relativitätstheorie Einsteins** und ihre physikalischen Grundlagen. Elementar dargestellt. Von **Max Born.** Dritte, verbesserte Auflage. Mit 135 Textabbildungen. 1922.
7,35 Goldmark; gebunden 10 Goldmark / 1,75 Dollar; gebunden 2,40 Dollar

Vierter Band: **Einführung in die Geophysik.** Von Professor Dr. **A. Prey,** Prag, Professor Dr. **C. Mainka,** Göttingen, Professor Dr. **E. Tams,** Hamburg. Mit 82 Textabbildungen. (348 S.) 1922.
12 Goldmark; gebunden 13 Goldmark / 2,90 Dollar; gebunden 3,10 Dollar

Fünfter Band: **Die Fernrohre und Entfernungsmesser.** Von **A. König,** Dr. phil., Beamten des Zeiß-Werkes. Mit 254 Abbildungen. (215 S.) 1923.
7,50 Goldmark; gebunden 9,50 Goldmark / 1,80 Dollar; gebunden 2,30 Dollar

Sechster Band: **Kristalle und Röntgenstrahlen.** Von Dr. **P. P. Ewald,** Professor der Theoretischen Physik an der Technischen Hochschule zu Stuttgart. Mit 189 Abbildungen. (245 S.) 1923.
25 Goldmark; gebunden 26,50 Goldmark / 6 Dollar; gebunden 6,35 Dollar

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Die Struktur der Materie

in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von

Prof. Dr. M. Born und **Prof. Dr. J. Franck**

Direktor des Instituts für theoretische Physik der Universität Göttingen

Direktor des zweiten physikalischen Instituts der Universität Göttingen

Die Sammlung „Struktur der Materie" bringt in knappen, voneinander unabhängigen Bänden eine Darstellung aller für die moderne Atomphysik wichtigen Gebiete der Physik. Sie ist nicht nur zum Studium der erforschten Gebiete bestimmt, sondern soll auch dem experimentierenden oder rechnenden Physiker bei neuen Untersuchungen helfen. Daher ist für jedes einzelne Gebiet ein Autor gewonnen worden, der durch eigene Arbeiten die Forschung gefördert hat und als Autorität gelten darf.

Band I:

Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien

Von Privatdozent Dr. **E. Back** und Prof. Dr. **A. Landé**

Mit 30 Textabbildungen und 2 Tafeln. Erscheint im Herbst 1924

Band II:

Vorlesungen über Atommechanik I

Von Prof. Dr. **Max Born**. Unter Mitwirkung von Dr. Friedrich Hundt

Erster Band. — Mit etwa 43 Textabbildungen. — Erscheint im Herbst 1924

Über den Bau der Atome. Von **Niels Bohr.** Zweite, unveränderte Auflage. Mit 9 Abbildungen. (60 S.) 1924. 1,50 Goldmark / 0,40 Dollar

---

Der Aufbau der Materie. Drei Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie. Von **Max Born.** Zweite, verbesserte Auflage. Mit 37 Textabbildungen. (92 S.) 1922. 2 Goldmark / 0,50 Dollar

---

Seriengesetze der Linienspektren. Gesammelt von **F. Paschen** und **R. Götze.** (158 S.) 1922. Gebunden 11 Goldmark / gebunden 2,65 Dollar

---

Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Von Professor Dr. **Manne Siegbahn.** Mit 119 Abbildungen. (263 S.) 1924.
15 Goldmark; gebunden 16 Goldmark / 3,60 Dollar; gebunden 3,85 Dollar

---

Tabellen zur Röntgenspektralanalyse. Von Dr. **Paul Günther,** Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin. Mit 4 Figuren. (68 S.) 1924. 4,80 Goldmark / 1,15 Dollar

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Landolt-Börnstein
Physikalisch-chemische Tabellen

Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage

Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgelehrten

Herausgegeben von

Dr. Walther A. Roth und **Dr. Karl Scheel**
Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig
Professor an der Physik.-techn. Reichsanstalt in Charlottenburg

Mit einem Bildnis. (1588 Seiten.) 1923

Preis in zwei Bänden gebunden 106 Goldmark / 45 Dollar

Die nunmehr vorliegende 5. Auflage dieses längere Zeit vergriffen gewesenen großen Tabellenwerkes stellt eine völlig neue Bearbeitung dar, die eine beträchtliche Umfangvermehrung zur Folge hatte, so daß sich auch die Notwendigkeit einer Teilung in zwei Bände ergab.

Die Redaktion des Werkes wurde, nachdem auch Geh. Reg.-Rat Professor Dr. R. Börnstein aus dem Leben geschieden war, in die Hände der Herren Professor Dr. Walther A. Roth und Professor Dr. Karl Scheel gelegt, denen ein auserlesener Mitarbeiterstab hervorragender Fachgenossen zur Seite stand.

Die Herausgeber haben sich bemüht, in dieser 5. Auflage das Buch nicht nur im alten Sinne weiterzuführen, sondern es auch insbesondere entsprechend der seit 1912 gewachsenen Einsicht in den Feinaufbau der Materie auszugestalten.

Diese an sich schon nicht leichten Aufgaben sind durch die Folgeerscheinungen des Krieges, namentlich durch das Beschaffen der fehlenden ausländischen Literatur in hohem Maße erschwert worden. Wenn trotzdem der ursprüngliche Plan des Werkes durchgeführt werden konnte, so ist das nicht nur der Arbeitsfreudigkeit der Mitarbeiter zu danken, sondern auch allen den Fachgenossen, die die Herausgeber mit Rat und Tat unterstützt haben.

Bei der Teilung in zwei Bände war weder eine strenge Trennung nach Chemie und Physik beabsichtigt noch durchführbar. Immerhin findet man im ersten Bande die wichtigsten chemischen Grundkonstanten und die wichtigsten Eigenschaften der gebräuchlichen anorganischen und organischen Verbindungen, sowie die Mineralien, während der zweite Band mit den wichtigsten Konstanten der Atomphysik beginnt, an welche sich optische, elektrische und thermische Daten anschließen. Auf den Ausbau des alphabetischen Registers ist großer Wert gelegt worden. In einem besonderen Verzeichnis findet man Hinweise auf die Eigenschaften der meist benutzten anorganischen und organischen Stoffe.

Um das Werk laufend auf der Höhe zu halten, ist geplant, in Abständen von rund zwei Jahren Ergänzungsbände herauszugeben, welche die inzwischen veröffentlichten Daten aufnehmen und etwa verbliebene Lücken ausfüllen sollen. Für Hinweise auf solche Lücken und auf Fehler, sowie für Zusendung neuer in- und ausländischer Literatur werden die Herausgeber stets dankbar sein.

Raum — Zeit — Materie. Vorlesungen über allgemeine Relativitätstheorie. Von **Hermann Weyl.** Fünfte, umgearbeitete Auflage. Mit 23 Textfiguren. (346 S.) 1923. 10 Goldmark / 2,40 Dollar

---

Die Idee der Relativitätstheorie. Von **Hans Thirring,** a. o. Professor der theoretischen Physik an der Universität Wien. Zweite, durchgesehene und verbesserte Auflage. Mit 8 Textabbildungen. (175 S.) 1922. 4,50 Goldmark / 1,10 Dollar